

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-263575

(43)Date of publication of application : 29.09.2005

(51)Int.Cl. C30B 29/04
C01B 31/06
C30B 33/10

(21)Application number : 2004-080092

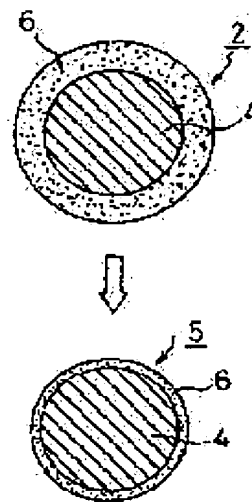
(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
AGENCYDAIKEN KAGAKU KOGYO KK
TAKAHAGI TAKAYUKI
SAKAGAMI HIROYUKI

(22)Date of filing : 19.03.2004

(72)Inventor : TAKAHAGI TAKAYUKI
SAKAGAMI HIROYUKI
NIIMIYABARA SHOZO
ISHIKAWA SACHIKO
HARADA AKIO
TOMIMOTO HIROYUKI**(54) METHOD FOR MANUFACTURING HIGH PURITY DIAMOND PARTICLE, AND HIGH PURITY DIAMOND PARTICLE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing diamond particles for selectively removing impurities, in particular, carbon impurities such as a graphite component, an amorphous carbon component and a straight chain carbon component from diamond particles.

SOLUTION: The method for manufacturing diamond particles is characterized in that powder of diamond particles 2 is dispersed and heated in a nitric acid compound solution 24 to remove a carbon impurity layer 6 from the diamond particles 2. With nitrate ions in the nitric acid compound solution 24, impurities deposited on the surface of diamond particles 2, in particular, carbon impurities such as graphite can be removed with high efficiency. When the graphite component is decreased to $\leq 3\%$ of the diamond component, preferably $\leq 1.5\%$, the manufactured high-purity diamond particles 5 can be used for an electric insulator or the like for circuit boards and semiconductors, and used not only for electronic parts but in various fields such as material technology, optics or the like.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A nitric acid compound solution in which a non-sulfuric acid solvent was made to dissolve a nitric acid compound at least is prepared, A diamond particle with a carbon impurity is prepared for the surface of a diamond particle core, A manufacturing method of a high grade diamond particle making said nitric acid compound solution distribute powder of this diamond particle, preparing a treating solution, heating this treating solution, and removing a carbon impurity from said diamond particle.

[Claim 2]

A manufacturing method of the high grade diamond particle according to claim 1 in which said nitric acid compound is nitric acid or a nitrate.

[Claim 3]

A manufacturing method of the high grade diamond particle according to claim 1 or 2 in which said non-sulfuric acid solvent is water or solution.

[Claim 4]

A suitable solvent is made to distribute powder which consists of a secondary diamond particle which said diamond particle combined mutually and dumpling-ized, A manufacturing method of the high grade diamond particle according to any one of claims 1 to 3 which ultrasonicates this solvent, decomposes a secondary diamond particle into each diamond particle, and makes said nitric acid compound solution distribute this diamond particle.

[Claim 5]

A manufacturing method of the high grade diamond particle according to any one of claims 1 to 4 which arranges said treating solution in a pressurizer, raises the boiling point of this treating solution under application of pressure, and heats a treating solution at temperature below that boiling point.

[Claim 6]

A manufacturing method of the high grade diamond particle according to any one of claims 1 to 5 whose cooking temperature of said treating solution is within the limits of 250-350 (**).

[Claim 7]

A result of having performed a solvent wiping removal of said carbon impurity, A manufacturing method of the high grade diamond particle according to any one of claims 1 to 6 with which a graphite component is reduced to 3% or less in integrated intensity of a Raman-spectrum signal which took scattering efficiency into consideration to a diamond ingredient among carbon impurity components which remained.

[Claim 8]

A manufacturing method of a high grade diamond particle removing a carbon impurity from a diamond particle efficient by repeating a manufacturing method of the diamond particle according to any one of claims 1 to 7 two or more times to a diamond particle.

[Claim 9]

It was manufactured by a manufacturing method of the diamond particle according to any one of claims 1 to 8.

A high grade diamond particle, wherein a graphite component is reduced to 3% or less in a diamond particle in integrated intensity of a Raman-spectrum signal which took scattering efficiency into consideration to a diamond ingredient among carbon impurity components.

[Claim 10]

A high grade diamond particle a diameter of said diamond particle is indicated to be to claim 9 which is 1-100 nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention about the diamond particle used for the insulating material of an electronic circuit board, electronic parts, and other products, other materials, etc. more particularly, The carbon impurity which adhered on the surface of the diamond particle is removed, and it is related with the method and high grade diamond particle which manufacture the diamond particle of a high grade.

[Background of the Invention]

[0002]

Although a diamond is a substance precious to human beings from ancient times, in the industrial world, physical properties peculiar to a diamond attract attention, and concern is concentrating on the various characteristics which a detailed diamond particle has especially in recent years. The advanced brightness which a diamond has shows that it is very smooth in the surface of a diamond. Forming the thin film of a detailed diamond particle in an object surface, and raising the lubricity of an object surface using the smooth nature which this diamond has, is performed.

[0003]

The diamond has the highest hardness in the existing substance, and is used for the process of applying to abrasive soap etc. and grinding an object surface smoothly etc., using the degree nature of super-hardness which this diamond has.

[0004]

As mentioned above, although mechanical properties are mentioned as the characteristic which a diamond has, it has physical properties outstanding also in electric nature, the thermal property, and the optical property. In particular, in recent years, research which uses a diamond particle as a semiconductor or an insulating material of the circuit board also in the electric nature which a diamond particle has paying attention to the high electric insulation of a diamond particle and a low dielectric is done briskly.

[0005]

In order to attain the high electric insulation and the low dielectric which a diamond particle has, it is required to remove an impurity from the generated diamond particle. this invention person's etc. parts formed the low dielectric diamond membrane which already comprised a diamond particle on the circuit board, and have succeeded in low dielectricity-ization of the circuit board. The feature of this diamond membrane forms fine gaps between diamond particles, and, in addition to the low dielectric which the diamond particle itself has, is in making the low dielectric increase more by formation of these fine gaps.

[0006]

Although it depends for the low dielectric of this diamond membrane on the low dielectric which improvement in voidage and the diamond particle itself have, the low dielectric which especially the diamond particle itself has is a key factor. Since the low dielectric which a diamond particle has is attained by high grade-ization of a diamond particle, the process of the diamond particle with few impurities is searched for strongly.

[0007]

Although there are various kinds of methods in the synthesizing method of a diamond particle, it divides roughly and is divided into a high-temperature-high-pressure synthetic method and a shock-pressure synthetic method. Since the diamond particle by a high-temperature-high-pressure synthetic method has comparatively big shape, it is finely ground by shredding equipment. Impurity metals, such as Cr, mix in a diamond particle with this shredding equipment, and unreacted raw material graphite invades from the fracture face of a diamond particle, and carrying out concentration adhesion poses a problem at the diamond particle.

[0008]

A shock-pressure synthetic method is the method of compounding a diamond particle using shock pressures, such as gunpowder. Since this method forms high-temperature-high-pressure conditions in an instant and forms a diamond particle at a stretch, it can generate a detailed diamond particle in large quantities. However, carbon impurities, such as graphite, amorphous carbon, and straight chain carbon, have adhered to the generated diamond particle surface in many cases.

[0009]

Therefore, it is difficult to manufacture the diamond particle of a high grade also in a shock-pressure synthetic method also in a high-temperature-high-pressure synthetic method, and the technical establishment which removes the carbon impurity adhering to a diamond particle is pressing need. The patent No. 2691884 gazette (patent documents 1) is released as known art which removes an impurity from a diamond particle. This known art is art which removes the impurity adhering to a diamond particle, and the mixed impurity, and reforms the surface of a diamond particle.

[Patent documents 1] The patent No. 2691884 gazette

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0010]

Drawing 11 is an outline sectional view of the diamond particle manufactured by the explosive impact method. Although a diamond particle is compounded in an instant by explosion of gunpowder etc. from a carbon substance, the carbon impurity layers 6 surround in the surface of the particle core 4 of the compounded diamond particle 2, and are constituted.

[0011]

Although the diamond particle core 4 comprises a pure diamond, Metallic components which straight chain carbon (Normal Chain), such as graphite (graphite), amorphous carbon (Amorphous Carbon), and C=C, contains in the carbon impurity layer 6, in addition originate in a catalyst, such as Fe, Cr, and nickel, may be mixing as an impurity.

[0012]

As mentioned above, when using a diamond particle as a semiconductor or an insulating material of the circuit board, the high electric insulation and the low dielectric which a diamond particle has are important. If the carbon impurity layer 6 exists in a diamond particle, high electric insulation and a low dielectric are checked and the characteristic cannot be demonstrated enough. A graphite component is the maximum factor which checks the characteristic of a diamond also in a carbon impurity.

[0013]

When the electrical specific resistance (microomegacm) of a diamond and graphite is compared, graphite of a diamond is 700 in 10^{19} . Since it can say from this that a diamond is an electric insulator and graphite is an electric good conductor, in electric insulation and a dielectric, both will completely have the opposite character.

[0014]

Therefore, in order to use the high electric insulation and the low dielectric which a diamond has, removal of the carbon impurity which checks the characteristic, especially a graphite component serves as a technical problem. Said patent documents 1 are using for and processing mixed acid (sulfuric acid + nitric acid), in order to remove the impurity adhering to a diamond particle.

[0015]

Drawing 12 is an outline lineblock diagram of the refiner 100 currently used for the conventional mixed acid approach. The container 104 made from heat-resistant glass is arranged in the upper part of the basis stand 102, the mixed acid 105 in which the diamond particle was distributed is put in it, and it heats with the gas burner 107. The gas which evaporated with heating goes up, it is cooled with the cooling water 108 which flows into an arrow direction by the cooling unit 106, and the cooled gas is exhausted from the end 110 of the cooling unit 106.

[0016]

Drawing 13 is process drawing of the conventional mixed acid approach which refines the diamond particle released as the patent No. 2691884 gazette. In (13A), it distributes in the mixed acid which consists of concentrated sulfuric acid and nitric acid, and a diamond particle is heat-treated at the temperature of 200–320 °C for 2 to 6 hours. An impurity is removed from the surface of a diamond particle by the oxidizing power of concentrated sulfuric acid or nitric acid. That is, the carbon impurity which adhered on the surface of the diamond particle, and other impurities are removed. A hydrophilic radical is simultaneously given on the surface of a diamond particle.

[0017]

As an oxidizer added by concentrated sulfuric acid, perchloric acid, chromic acid, permanganic acid, etc. are used in addition to nitric acid. By using these oxidizers, the same effect as addition of nitric acid can be done so. Perchloric acid processing aiming at removal of a graphite component is mainly added before and after the above-mentioned processing.

[0018]

In (13B), a heating control device is turned OFF and a mixed acid solution is cooled (Cooling). A lot of water is added to the cooled mixed acid, and acid is diluted with (13C) (Water Dilution). The OH radical which has hydrophilic nature on the surface of a diamond particle by this dilution is formed.

[0019]

In (13D), a diamond particle is rinsed (Water Washing), this solution is centrifuged (Centrifugal Separation), and a diamond particle and water are separated.

[0020]

In (13E), the moisture adhering to a diamond particle is evaporated (Water Evaporation), and a diamond particle is dried (Drying). Thus, the impurity of a diamond particle is removed, and hydrophilic nature is simultaneously given and reformed on the surface of a diamond particle.

[0021]

In this known art, in the impurity removal currently adhered and mixed in a diamond particle, concentrated sulfuric acid or sulfuric acid is used as a main oxidizer, and nitric acid is only used as a suboxidizer. And the candidate for removal by sulfuric acid and nitric acid is mainly a metallic component. Removal of the impurity adhering to a diamond particle, especially the graphite component is mainly left to perchloric acid processing.

[0022]

The heavy metal component and carbon impurity resulting from a catalyst are one of the impurities contained in a diamond particle. As a metal impurity, Si, aluminum, Fe, Cr, Mn, Cu, Ca, S, C, etc. are known by inorganic qualitative analysis and an inorganic quantitative analysis, and in order to remove these heavy metals, the mixed acid which mainly consists of concentrated sulfuric acid and nitric acid is used. On the other hand, the purpose of this invention is removal of the impurity adhering to a diamond particle. If it puts in another way, the purpose of this invention is to remove carbon impurities, such as a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient, from a diamond particle, and this point completely differs between the above-mentioned known art and this invention.

[0023]

Although the high grade diamond particle obtained by the above-mentioned conventional technology is used upwards as lubricant, abrasive soap, and a surface modifier and is effective, there is a problem in using as electrical insulation materials, such as the circuit board and a semiconductor. In order to use as an electrical insulation material, it is necessary to remove the

impurity which checks the electric insulation which is the electric nature of a diamond particle, and a dielectric. As an impurity which checks these character, the manufacturing method of the high grade diamond particle which removes selectively carbon impurities, such as a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient, must be established.

[0024]

Therefore, this invention develops the manufacturing method of the diamond particle which can remove selectively carbon impurities, such as a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient, from a diamond particle, and an object of this invention is to provide the high grade diamond particle obtained as a result.

[Means for Solving the Problem]

[0025]

Are made in order that this invention may solve an aforementioned problem, and the 1st gestalt of this invention, A nitric acid compound solution in which a non-sulfuric acid solvent was made to dissolve a nitric acid compound at least is prepared, A diamond particle with a carbon impurity is prepared for the surface of a diamond particle core, It is a manufacturing method of a high grade diamond particle which makes said nitric acid compound solution distribute powder of this diamond particle, prepares a treating solution, heats this treating solution, and removes a carbon impurity from said diamond particle.

[0026]

The 2nd gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle whose nitric acid compound is nitric acid or a nitrate.

[0027]

The 3rd gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle whose non-sulfuric acid solvent is water or solution.

[0028]

A suitable solvent is made to distribute powder which consists of a secondary diamond particle which a diamond particle combined the 4th gestalt of this invention mutually, and was dumping-ized, It is a manufacturing method of a high grade diamond particle which ultrasonicates this solvent, decomposes a secondary diamond particle into each diamond particle, and makes a nitric acid compound solution distribute this diamond particle.

[0029]

The 5th gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle which arranges a treating solution in a pressurizer, raises the boiling point of this treating solution under application of pressure, and heats a treating solution at temperature below that boiling point.

[0030]

The 6th gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle whose cooking temperature of a treating solution is within the limits of 250-350 (**).

[0031]

The 7th gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle reduced to 3% or less in integrated intensity of a Raman-spectrum signal with which a graphite component took scattering efficiency into consideration to a diamond ingredient among carbon impurity components which remained as a result of performing a solvent wiping removal of a carbon impurity.

[0032]

The 8th gestalt of this invention is a manufacturing method of a high grade diamond particle which removes a carbon impurity from a diamond particle efficient by repeating a manufacturing method of a diamond particle of a statement two or more times to a diamond particle in either the 1st - the 7th gestalt.

[0033]

In a diamond particle by which the 9th gestalt of this invention was manufactured by either the 1st - the 8th gestalt with a manufacturing method of a diamond particle of a statement, A graphite component is the high grade diamond particle reduced to 3% or less in integrated

intensity of a Raman-spectrum signal which took scattering efficiency into consideration to a diamond ingredient among carbon impurity components.

[0034]

The 10th gestalt of this invention is a high grade diamond particle whose diameter of a diamond particle of the 9th gestalt is 1-100 nm.

[Effect of the Invention]

[0035]

According to the 1st gestalt of this invention, the nitric acid compound solution made to dissolve a nitric acid compound in a non-sulfuric acid solvent can remove carbon impurities, such as an impurity which adheres on the surface of a diamond particle, especially graphite, efficiently. This invention persons inquired wholeheartedly, in order to remove carbon impurities, such as an impurity which adheres on the surface of a diamond particle, especially graphite which checks the electric nature of a diamond. As a result, in order to remove carbon impurities, such as graphite, it discovers that existence of nitrate ion is very important, and this invention is completed. From the result of an experiment, with sulfuric acid, this invention persons conclude that carbon impurities, such as graphite, are unremovable, and use a non-sulfuric acid solvent as a solvent in which a nitric acid compound is dissolved. It discovers that the substance from which a carbon impurity is removed is nitrate ion directly, and the nitric acid compound containing nitrate ion is used, making it dissolve in a non-sulfuric acid solvent. If a nitric acid compound solution is heated, it will be thought that the powerful oxidation is formed by activation of nitrate ion. For example, in the case of ammonium nitrate, it ionizes in NH_4^+ and NO_3^- in an ammonium nitrate solution, and it seems that it is activated by heating this NO_3^- .

However, although the detailed mechanism has unknown nitrate ion in how the impurity of a diamond particle is removed at present, the effect is clear by the Raman spectrum mentioned later. An inorganic nitric acid compound and an organic nitric acid compound can be used as a nitric acid compound containing nitrate ion, and all the nitric acid compounds which generate nitrate ion can use for this invention. Phosphoric acid melt can be used as a kind of a non-sulfuric acid solvent. Phosphoric acid dissolves at about 10 **, the viscosity of phosphoric acid melt falls in connection with a rise in heat, and the boiling point under atmospheric pressure is around about 350 **. Therefore, if this phosphoric acid melt is used as a solvent of a nitric acid compound, since it becomes possible to process a diamond particle at the arbitrary temperature by the about 350 ** boiling point under atmospheric pressure and atmospheric pressure processing is attained, it has an advantage which can carry out diamond processing safely. Generally, it can obtain from a commercial scene as solution, and dehydrating treatment of this phosphoric acid aqueous solution can be carried out, it can convert into phosphoric acid melt, and phosphoric acid can also use this phosphoric acid melt as said solvent. In this case, even if a small amount of moisture is contained, it can be used as phosphoric acid melt.

[0036]

According to the 2nd gestalt of this invention, nitric acid or a nitrate can be used as a nitric acid compound. Nitric acid or a nitrate is ionized with a high degree of electrolytic dissociation in solution, and generates a lot of nitrate ion (NO_3^-) which is main ion of this invention. Nitric acid is a colorless fluid, and is mixed with water at an arbitrary rate, and it has the outstanding character which moreover does not contain impurities, such as metal. The nitric acid generally used is a nitric acid solution of 68% of concentration, and the boiling point is 120.5 **. Nitric acid is ionized in the solution, reacts to the water by which is in a $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ equilibrium situation, or it was generated, and is in the equilibrium situation of $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$. This invention persons complete this invention paying attention to the powerful oxidation of this nitrate ion. It combines with various metallic elements or an atom group, and nitric acid forms a nitrate. These nitrates are fusibility, especially, melt into water well and form nitrate ion. Although there are ammonium nitrate, a magnesium nitrate, potassium nitrate, an aluminium nitrate, a calcium nitrate, etc. as a nitrate, the point which does not contain

a metallic component to ammonium nitrate is suitable for this invention. If nitric acid is used as a nitric acid compound, since any substances other than H^+ and NO_3^- are not included, it is the most desirable. Since nitric acid and a nitrate dissolve in water well, there is an advantage which can generate nitric acid compound solution most easily in a nitric acid compound solution.

[0037]

According to the 3rd gestalt of this invention, water or solution can be used as a solvent of a nitric acid compound solution. Since a nitric acid compound dissolves in water well, it can prepare a nitric acid compound solution easily. A nitric acid compound is ionized in a nitric acid compound solution, and forms a lot of nitrate ion. This nitrate ion has the powerful oxidation and that oxidizing power is doubled by being heated. The carbon impurity which has adhered to the diamond particle by this powerful oxidation is removed efficiently. Since water can be used cheaply, there is an advantage which can prepare a nitric acid compound solution economically. In order to promote the heating effect of a nitric acid compound, it is also possible to use solution, such as a phosphoric acid aqueous solution, as a solvent. Solution other than phosphoric acid can also be used. If dehydrating treatment of the phosphoric acid aqueous solution is carried out and moisture content is reduced, the boiling point of a phosphoric acid aqueous solution can be gone up to arbitrary temperature, and there is an advantage which can perform a carbon solvent wiping removal safely under atmospheric pressure.

[0038]

According to the 4th gestalt of this invention, a diamond particle disassembles into each diamond particle the powder which consists of a secondary diamond particle which was combined mutually and was dumpling-ized by ultrasonication, and can distribute in a solvent. If the diameter (particle diameter) of a diamond particle becomes small and becomes a diamond particle of nano metric size, joining mutually together and becoming a secondary diamond particle of a dumpling state is known rather than each diamond particle exists alone. It becomes possible to remove efficiently the carbon impurity which adhered on the surface of the diamond particle by making each diamond particle carry out separation distribution of the secondary diamond particle of a dumpling state by ultrasonication, and performing elevated-temperature nitrate ion processing which relates to this invention at this diamond particle.

[0039]

According to the 5th gestalt of this invention, the nitric acid compound solution which distributed the diamond particle is pressurized, the boiling point of a nitric acid compound solution is raised, and it can heat at the temperature below the boiling point. By adjusting application of pressure suitably, a nitric acid compound solution can be heated at a desired temperature, and there is an advantage which can control cooking temperature free. When nitrate ion raised cooking temperature, this invention persons discovered that the oxidation increased rapidly. A pressurizer with publicly known autoclave apparatus, usual boiler pressurizer, etc. can be used for a pressurizer. If the degree of application of pressure is raised, the boiling point can remove a carbon impurity efficiently with the desired temperature below the boiling point by being raised free and adjusting to the arbitrary boiling points.

[0040]

According to the 6th gestalt of this invention, the cooking temperature of a nitric acid compound solution is prepared in the range of 250–350 **, and a carbon impurity can be removed efficiently. In order to remove the carbon impurity which adheres on the surface of a diamond particle, the concentration, cooking temperature, and cooking time of a nitric acid compound solution are important. Especially, if cooking temperature rises so that it may mention later, it is confirmed that an extraction ratio also becomes high. Therefore, in this invention, the diamond particle of desired purity can be manufactured by limiting the cooking temperature of a nitric acid compound solution to the range of 250–350 **, and setting up the cooking temperature of a nitric acid compound solution within the limits of this.

[0041]

The result of having performed elevated-temperature nitrate ion processing concerning this invention to the diamond particle which has a carbon impurity according to the 7th gestalt of this

invention, In the integrated intensity of a Raman-spectrum signal which took scattering efficiency into consideration to the diamond ingredient, a graphite component can be reduced to 3% or less among the carbon impurity components which remained. When the Raman spectrum of a diamond particle from which the carbon impurity was removed is measured, it turns out that the Raman-spectrum signal comprises a diamond ingredient, a graphite component which remains in part, amorphous components, etc. In the integrated intensity of a Raman-spectrum signal which was farther [than a diamond ingredient] high as for especially the scattering efficiency of the graphite component, and took into consideration the scattering efficiency of the graphite component, If a graphite component can decrease for 3% or less of diamond ingredients, the refined diamond particle is utilizable as an electrical insulation material and other materials, such as the circuit board and a semiconductor.

[0042]

According to the 8th gestalt of this invention, a carbon impurity is efficiently removable from a diamond particle by repeating the elevated-temperature nitrate ion processing which relates to this invention at the diamond particle which has a carbon impurity two or more times. A nitric acid compound solution is heated, and is boiled, it decomposes gradually, and nitrate ion concentration falls. Therefore, if an again new nitric acid compound solution is made to distribute the diamond particle removed in the carbon impurity and the same processing as a repetition is performed, the carbon impurity adhering to the diamond particle surface can be removed much more efficiently.

[0043]

According to the 9th gestalt of this invention, in the integrated intensity of a Raman-spectrum signal which took scattering efficiency into consideration to the diamond ingredient, a graphite component is the high grade diamond particle reduced to 3% or less among carbon impurity components. In the integrated intensity of the Raman-spectrum signal with which this invention took scattering efficiency into consideration, If a graphite component turns into 3% or less of diamond ingredients and it will become 1.5% or less still more preferably, it will find out and succeed in the refined diamond particle being effectively utilizable as an electrical insulation material and other materials, such as the circuit board and a semiconductor. When the Raman spectrum of the manufactured diamond particle is measured, it turns out that the Raman-spectrum signal comprises a graphite component which was not able to carry out a diamond ingredient and removal, an amorphous carbon ingredient, etc. In the integrated intensity of a Raman-spectrum signal which took the scattering efficiency into consideration since the scattering efficiency of the graphite component was farther [than a diamond ingredient] high, If a graphite component turns into 3% or less of diamond ingredients, the high electric insulation of a diamond particle and a low dielectric are effectively utilizable.

[0044]

According to the 10th gestalt of this invention, the diameter of a diamond particle can provide the high grade diamond particle which is 1-100 nm. By 1-100 nm, if the diameter of a diamond particle is set to 1-10 nm still more preferably, it can carry out the increase of the voidage of a diamond particle thin film, and can reduce the dielectric constant of a diamond particle thin film further. The impurity quantity adhering to a diamond particle can be relatively decreased by carrying out minuteness making of the diamond particle. Therefore, if the carbon impurity which has adhered to the diamond particle by elevated-temperature nitrate ion processing concerning this invention is removed, If a diamond particle with higher purity can be provided and it uses for electrical insulation materials, such as a semiconductor and the circuit board, etc. using the diamond particle of this high grade, it is effective in the ability to contribute to upgrading of electronic parts and other fields. As a result, it becomes possible to demonstrate high electric insulation and a low dielectric effectively.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0045]

Below, the manufacturing method of a diamond particle and the embodiment of a high grade diamond particle concerning this invention are described in detail according to an accompanying drawing.

[0046]

Drawing 1 is an outline sectional view explaining a structural change of the diamond particle in the manufacturing method of the diamond particle concerning this invention. The diamond particle 2 comprises the diamond particle core 4 and the carbon impurity layer 6. This carbon impurity layer 6 is formed from carbon substances, such as a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient, and it is arranged so that the diamond particle core 4 may be surrounded.

[0047]

The manufacturing method of the diamond particle concerning this invention aims at removing the carbon impurity layer 6 which exists so that the diamond particle core 4 may be surrounded. Although it is difficult to remove this carbon impurity layer 6 thoroughly, this carbon impurity layer 6 is removed as much as possible, and the high grade diamond particle 5 is provided as an electrical insulation material used for electronic parts, such as a semiconductor and the circuit board.

[0048]

This invention persons detected the carbon impurity which constitutes this carbon impurity layer 6 using Raman scattering. The measured Raman spectrum comprises particles and a carbon impurity component, and the carbon impurity component consists of the graphite component, an amorphous carbon ingredient, or a straight chain carbon ingredient.

[0049]

The graphite component which affects the electric insulation of a diamond and a dielectric especially is important. The laser-beam scattering efficiency of graphite is quite higher than the scattering efficiency of a diamond, and laser-beam scattering efficiency changes also with wavelength of a laser beam. Therefore, it is important what time of the scattering efficiency of a diamond the laser-beam scattering efficiency of graphite is. For example, in 514.5 nm, the laser-beam scattering efficiency of graphite is about 100 times the diamond, and it is about 60 times the wavelength of a laser beam of this in 457.9 nm.

[0050]

A diamond ingredient and a graphite component are drawn from the measured Raman spectrum, and it asks for those integrated intensity. If the scattering efficiency of graphite carries out by 60 times the diamond, and the integrated intensity of graphite is divided by 60, it will compare directly with the integrated intensity of a diamond. In the integrated intensity of graphite, the ratio to the integrated intensity of a diamond shows the rate of an impurity of the graphite contained in a diamond particle.

[0051]

When the integrated intensity of graphite was discounted with the scattering efficiency in the Raman spectrum according to this invention person's etc. research and it could decrease to 3% or less of the integrated intensity of the diamond, it turned out that a diamond particle can be used as electrical insulation materials, such as a semiconductor and the circuit board. If the integrated intensity of graphite is reduced, the purity of a diamond will become high, but it is more desirable if it is 1.5% or less. Such a diamond particle is called the high grade diamond particle 5.

[0052]

Drawing 2 is an outline lineblock diagram of the pressure type refiner 8 used for the manufacturing method of the high grade diamond particle 5 concerning this invention. This pressure type refiner 8 comprises the pressure type container 10, the pressurization control device 18, and the heating control device 30 that controls the cooking temperature of the nitric acid compound solution 24.

[0053]

The pressure type container 10 is distinguished up and down by the diaphragm 20. Water is stored below the diaphragm 20, by heating with the heater 14 for application of pressure, the water 12 is evaporated and the inside of the pressure type container 10 is pressurized. The atmospheric pressure in the pressure type container 10 is measured by the pressure sensor 16, feeds back the pressure value to the pressurization control device 18, and is controlled.

[0054]

The nitric acid compound solution 24 is a solution which is dissolving nitric acid compounds, such as nitric acid (HNO_3), and the diamond particle 2 is distributed in this nitric acid compound solution 24. The nitric acid solution and ammonium nitrate solution which there are a nitric acid solution, ammonium nitrate solution, calcium nitrate solution, etc., and do not contain a metallic component as the nitric acid compound solution 24 are preferred. Although what is necessary is just fluids other than the sulfuric acid which dissolves a nitric acid compound as a solvent, since especially nitric acid and a nitrate dissolve in water well, their water is preferred. In this example, a phosphoric acid aqueous solution, especially the phosphoric acid melt which removed moisture, etc. are used as solvents other than water. If phosphoric acid melt is used, in order that the atmospheric pressure boiling point may exceed 300 **, even if it does not pressurize, there is an advantage to which high temperature processing becomes possible.

[0055]

The nitric acid compound solution 24 which is distributing said diamond particle 2 is put into the heat-resistant container 26, and it lays on the heater 22 for heating arranged in the upper part of the diaphragm 20. The thermo couple 28 is arranged in the nitric acid compound solution 24, the temperature signal of the nitric acid compound solution 24 is fed back to the heating control device 30, and the cooking temperature of the nitric acid compound solution 24 is controlled to a desired temperature. Paying attention to the carbon impurity removal action of the nitrate ion contained in the nitric acid compound solution 24, it succeeds in this invention. Next, an operation of nitrate ion is explained.

[0056]

This invention persons discovered that nitrate ion removed the carbon impurity layer 6 which consists of a carbon impurity especially a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient from the diamond particle 2 in a high temperature state or an elevated-temperature boiling state. In this invention, nitrate ion is ionized in a nitric acid compound solution, and it is necessary to pressurize the inside of the pressure type container 10 by holding this nitrate ion to a high temperature state at a high pressure state. By pressurizing, the boiling point of the nitric acid compound solution 24 goes up, and the correspondence relation of the couple 1 is materialized between a pressure and the boiling point. Therefore, in order to make a high temperature state more, it is important to heighten a pressure further and to raise the boiling point.

[0057]

Although this invention persons performed elevated-temperature acid treatment to the diamond particle 2 using concentrated sulfuric acid, they were not able to remove carbon impurities, such as a graphite component, an amorphous carbon ingredient, and a straight chain carbon ingredient. That is, although the Raman spectrum of the diamond particle 2 which serves as a sample before and after the elevated-temperature acid treatment by concentrated sulfuric acid was measured, change was hardly looked at by the Raman spectrum. As a result, in the elevated-temperature acid treatment by concentrated sulfuric acid, it was concluded that it was difficult to remove the impurity layer 6 of the diamond particle 2. This Raman spectrum is explained in detail later.

[0058]

Next, when the diamond particle 2 was heat-treated in the nitric acid compound solution 24, a clear change appeared in the Raman spectrum. As a result of having put this nitric acid compound solution 24 into the heat-resistant container 26, setting up cooking temperature more than the atmospheric pressure boiling point of the nitric acid compound solution 24, pressurizing it and performing elevated-temperature nitrate ion processing, it is processing of 1 hours or more more preferably 30 minutes or more, It was shown that a graphite component is efficiently removable also in a carbon impurity. The cooking time can shorten cooking time by high concentration and high temperature heating depending on the concentration and cooking temperature of the nitric acid compound solution 24. Removal efficiency increases so that cooking time becomes long, but on the usual conditions, removal efficiency sufficient by elevated-temperature nitrate ion processing of 1 hour is acquired.

[0059]

The cooking temperature of the nitric acid compound solution 24 was set as 300 **, and it was investigated how the removal efficiency of a carbon impurity would change with the concentration of the nitric acid compound solution 24. As a result, even if it raised the concentration of the nitric acid compound solution 24, removal efficiency was conspicuous and did not change.

[0060]

Then, concentration of the nitric acid compound solution 24 was fixed, cooking temperature was set as 300 ** and 330 **, and it was investigated how the removal efficiency of a carbon impurity would change. The result checked that the removal efficiency of an impurity increased, when going up the cooking temperature of the nitric acid compound solution 24.

[0061]

The details of the mechanism are unknown at present in whether how does the nitrate ion in the nitric acid compound solution 24 in a high temperature state or an elevated-temperature boiling state act on the surface of a diamond particle and a carbon impurity is removed. However, if the Raman spectrum processing before and after processing is compared, it is clear that the Raman spectra of a graphite component, an amorphous carbon ingredient, or a straight chain carbon ingredient are decreasing in number rapidly to the Raman spectrum of a diamond ingredient.

[0062]

Next, the operation of the pressure type refiner 8 shown in drawing 2 is explained according to figures. The nitric acid compound solution 24 is heated with the heater 22 for heating, feeds back the temperature signal of the thermo couple 28 arranged in it to the heating control device 30, and holds it to the temperature of a request of the cooking temperature of the nitric acid compound solution 24. Under 1 atmosphere (1×10^5 Pa), if the nitric acid compound solution 24 is solution, if it is boiled and pressurized at 100 **, since it can go up boiling temperature further, it is pressurized with the pressurization control device 18, and maintains prescribed temperature. It is agitated while the nitric acid compound solution 24 convects with heating, and nitrate ion is also boiled with it. The carbon impurity layer 6 which adheres to the surface of the diamond particle 2 by the powerful oxidation of this boiling nitrate ion is removed.

[0063]

The temperature of the nitric acid compound solution 24 is always measured by the thermo couple 28, and this temperature signal is fed back to the heating control device 30. Since the atmospheric pressure in the pressure type container 10 is held at the atmospheric pressure set up by the pressurization control device 18, the cooking temperature of the nitric acid compound solution 24 can be held to a predetermined temperature with the heating control device 30, measuring cooking temperature.

[0064]

Drawing 3 is process drawing explaining the 1st method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention. In (3A), a diamond particle is supplied to the nitric acid compound solution 24 (Nitric Acid Compound+H₂O). This nitric acid compound solution 24 is set as the temperature within the limits of 250–350 **, and is heated for 0.5 to 5 hours. The carbon impurity layer 6 is removed from the diamond particle 2 by this heat-treatment, and the high grade diamond particle 5 is formed.

[0065]

In (3B), the heating control device 30 is turned OFF and the nitric acid compound solution 24 is cooled (Cooling). A fall of the temperature of the nitric acid compound solution 24 will settle the dispersed high grade diamond particle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis of the container 26 (Precipitation).

In (3C), the nitric acid compound solution 24 is replaced with pure water, and the high grade diamond particle 5 which has precipitated is washed with water (Water Washing). The nitric acid compound solution 24 which repeated this operation two or more times, and has adhered to the high grade diamond particle 5 is flushed thoroughly. The high grade diamond particle 5 is

separated by centrifuging this (Centrifugal Separation).

[0066]

In (3D), the separated high grade diamond particle 5 is heated to optimal temperature, moisture is evaporated (Water Evaporation), and the high grade diamond particle 5 is dried (Drying). Thus, the high grade diamond particle 5 is manufactured.

[0067]

Drawing 4 is process drawing explaining the 2nd method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention. The more the particle diameter (diameter) of a diamond particle becomes small, many diamond particles 2 condense, and it adheres mutually, and, the more will be in a dumpling state in many cases. If the particle diameter of a diamond particle becomes nano metric size especially, a dumpling state will occur well. The particles of this dumpling state are called the secondary diamond particle, and, naturally the particle diameter of a secondary diamond particle becomes quite larger than the diamond particle 2.

[0068]

If elevated-temperature nitrate ion processing of the secondary diamond particle is carried out, the peripheral face will be processed, but since the plane of composition which both diamond particles have joined is hidden inside, it cannot be processed. Therefore, decomposition treatment is performed, in order to decompose a secondary diamond particle into each diamond particle before performing elevated-temperature nitrate ion processing, in order to remove a carbon impurity from a diamond particle certainly.

[0069]

A secondary diamond particle is supplied in pure water, and it is made to distribute in (4A). Supersonic vibration is added to this distributed solution, and a secondary diamond particle is decomposed into each diamond particle. This processing is called ultrasonic dispersion (Ultrasonic Dispersion).

[0070]

(4B) Processing of - (4E) is the same as the processing of - (3A) (3D) mentioned above. As for nitric acid compound solution heat-treatment and (4C), rinsing and centrifugal separation treatment, and (4E of cooling precipitate processing and (4D)) are [(4B)] moisture drying processes. Since the operation effect in each processing is the same as that of - (3A) (3D), it omits the details.

[0071]

Drawing 5 is a Raman-spectrum figure of the high grade diamond particle produced with the cooking temperature at 280 ** using the ammonium nitrate solution of 5% (mass %) of concentration by carrying out elevated-temperature nitrate ion processing for 1 hour. 5 mass % is the value which percent-ized the ratio of the mass of ammonium nitrate to the mass of the whole ammonium nitrate solution. This Raman spectrum is an inelastic scattering spectrum acquired by irradiating a high grade diamond particle with a 457.9-nm laser beam, a horizontal axis is Raman shift (Raman Shift), and a vertical axis is the intensity (Intensity) of Raman scattering light.

[0072]

When full strength (Total Signal) is decomposed into the kind of carbon substance, it comprises diamond intensity (Diamond) of a solid line, graphite intensity (Graphite) of a long dashed line, and straight chain carbon intensity (Normal Chain) of the short dashed line based on C=C. on the other hand, drawing 6 mentioned later -- and

The dashed dotted line of drawing 7 expresses amorphous carbon intensity (Amorphous Carbon).

[0073]

The ingredient which diamond intensity originates in the diamond particle core 4, and checks the electric nature of this diamond is graphite. When a 457.9-nm laser beam is used, the scattering efficiency of graphite is about 60 times the scattering efficiency of a diamond. Therefore, it can compare with diamond intensity by dividing graphite intensity by 60. Since the intensity of a spectrum is expressed correctly, the integrated intensity produced by calculating the area of a spectrum is used.

[0074]

Drawing 6 is a Raman-spectrum figure of an unsettled diamond particle. Since elevated-temperature nitrate ion processing is omitted, a lot of carbon impurity layers 6 exist in the circumference of the diamond particle core 4. Probably, as compared with the diamond spectrum, it turns out that a quite big graphite impurity exists.

[0075]

If the Raman spectrum (drawing 6) before elevated-temperature nitrate ion processing is compared with the Raman spectrum (drawing 5) after elevated-temperature nitrate ion processing, it is clear that the carbon impurity layer 6 is removed to a remarkable grade by the manufacturing method (elevated-temperature nitrate ion processing) by this invention.

[0076]

Drawing 7 is a Raman-spectrum figure of the diamond particle by which elevated-temperature acid treatment was carried out only with concentrated sulfuric acid. In the carbon impurity of the diamond particle concerning this invention, it was measured in order to compare, whether concentrated sulfuric acid has a removing effect however and. 280 ** and elevated-temperature acid treatment time of cooking temperature are 1 hour.

[0077]

concentrated-sulfuric-acid processing (drawing 7) -- being unsettled (drawing 6) -- when it contrasts, it turns out that the overview of a Raman spectrum hardly changes. That is, it turns out that the carbon impurity layer 6 of a diamond particle is hardly unremovable in the elevated-temperature acid treatment by concentrated sulfuric acid.

[0078]

It is clear that judge synthetically from drawing 5 - drawing 7, and the nitrate ion in a nitric acid compound solution removes the carbon impurity of a diamond particle. About the operation effect which the nitrate ion in this nitric acid compound solution has, it is not indicated at all by conventional technology, but this invention person etc. begin and discover. It is not solved enough at present how the nitrate ion in a nitric acid compound solution acts on the carbon impurity of a diamond particle, and it removes. This invention persons complete how a nitric acid compound solution removes the carbon impurity of a diamond particle by this discovery.

[Work example 1]

[0079]

Using the nitric acid solution of concentration 5 mass % as a nitric acid compound solution, 150 ml of this nitric acid solution was added to the diamond powder 1.0g, and application-of-pressure heat-treatment was performed in a 280-330 ** temperature requirement for 1 hour, respectively. The nitric acid solution of concentration 5 mass % added 142.5 ml of pure water to 7.5 ml of concentrated nitric acid (60% content), and was prepared.

[Work example 2]

[0080]

Using the ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % as a nitric acid compound solution, 150 ml of this ammonium nitrate solution was added to the diamond powder 1.0g, and application-of-pressure heat-treatment was performed in a 280-330 ** temperature requirement for 1 hour, respectively. The ammonium nitrate solution of 5% of concentration added the pure water 142.5g to the ammonium nitrate 7.5g, and was prepared.

[Work example 3]

[0081]

Elevated-temperature acid treatment was performed using the mixed acid of sulfuric acid and nitric acid as a comparative example. The mixed acid which dissolved nitric acid in the diamond powder 0.6g at a rate of 5% to sulfuric acid was added, and heat-treatment was performed at the cooking temperature at 280 **, and 310 ** for 1 hour, respectively. Heat-treatment of 3 hours was performed with the cooking temperature at 330 **.

[0082]

Drawing 8 is a list figure (Table 1) of Example 1, Example 2, and Example 3. At the cooking temperature at 280 ** from Table 1, it turns out that graphite content is decreasing as the graphite content of Example 1 is the lowest and cooking temperature rises. The graphite content

of each example is approaching, so that cooking temperature rises. It became clear from the above fact to demonstrate mixed acid processing of the former [approach / using ammonium nitrate solution or a nitric acid solution / this invention] and the effect more than equivalent.

[Work example 4]

[0083]

Cooking temperature was fixed to 300 **, the concentration of ammonium nitrate solution was changed with 1–5 (mass %), using ammonium nitrate solution as a nitric acid compound solution, and the graphite content (%) of the diamond particle was investigated. The ammonium nitrate solution 150g of 1 to 5% of concentration was added to the powder 1.0g of a diamond particle, it heated with the cooking temperature at 300 ** with the pressurizer for 1 hour, and elevated-temperature nitrate ion processing was performed.

[0084]

Drawing 9 is a list figure (Table 2) of the graphite content in the ammonium nitrate solution ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) of the cooking temperature at 300 **, and the concentration 1–5 (mass %). Table 2 showed not changing so much, even if graphite content raises the concentration of ammonium nitrate solution.

[Work example 5]

[0085]

Then, concentration of ammonium nitrate solution was fixed and it was investigated to change of cooking temperature how a pressurization value (Pressure), pH (Acid), and graphite content (Graphite) would change. The ammonium nitrate solution 150g of 5 mass % was added to the powder 1.0g of a diamond particle, it heated with the cooking temperature at 330 ** with the pressurizer for 1 hour, and elevated-temperature nitrate ion processing was performed.

[0086]

Drawing 10 heats the ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % at 300 ** and 330 **, and is a list figure (Table 3) of each pressurization value (MPa), pH, and graphite content (%). Table 3 shows that graphite content fell considerably by the rise of cooking temperature.

[Work example 6]

[0087]

Elevated-temperature nitrate ion processing was performed using phosphoric acid melt as a non-sulfuric acid solvent. It distilled until the boiling point of phosphoric acid (85% content) solution became 330 **, and the phosphoric acid melt which dried the phosphoric acid aqueous solution was prepared. To this phosphoric acid melt, nitric acid (60% content) solution was added so that the rate of phosphoric acid and nitric acid might be set to 10:1, and it heated until it became 280 **. As a result, it became clear that the graphite content of a diamond particle was decreasing to 1.66%. In this example, phosphoric acid melt can heat a nitric acid compound solution to 330 **, without becoming a hot bath and pressurizing in any way under atmospheric pressure. If phosphoric acid is dried still more nearly thoroughly, it is also possible to raise the boiling point to about 350 **.

[0088]

From Examples 1–6, it was proved that the nitric acid compound solution heated by the range of 250–350 ** reduced content, such as a carbon impurity adhering to a diamond particle, especially graphite which checks the electric nature of a diamond, to 3% or less. Therefore, the high grade diamond particle manufactured by this invention became possible [utilizing for electrical insulation materials, such as a semiconductor and the circuit board, other materials, etc.].

[Industrial applicability]

[0089]

The high grade diamond particle manufactured by the elevated-temperature nitrate ion processing concerning this invention, Since there is very little content of carbon impurities, such as an impurity adhering to the diamond particle surface, especially graphite which checks the electric nature of a diamond, it is utilizable in a field not only with electronic-parts relations but the broad material engineering field, optical related field, etc.

[Brief Description of the Drawings]

[0090]

[Drawing 1] It is an outline sectional view explaining a structural change of the diamond particle in the manufacturing method of the diamond particle concerning this invention.

[Drawing 2] It is an outline lineblock diagram of the pressure type refiner 8 used for the manufacturing method of the high grade diamond particle 5 concerning this invention.

[Drawing 3] It is process drawing explaining the 1st method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention.

[Drawing 4] It is process drawing explaining the 2nd method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention.

[Drawing 5] It is a Raman-spectrum figure of the high grade diamond particle produced with the cooking temperature at 280 ** using the ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % by carrying out elevated-temperature nitrate ion processing for 1 hour.

[Drawing 6] It is a Raman-spectrum figure of an unsettled diamond particle.

[Drawing 7] It is a Raman-spectrum figure of the diamond particle by which elevated-temperature acid treatment was carried out only with concentrated sulfuric acid.

[Drawing 8] It is a list figure (Table 1) of Example 1, Example 2, and Example 3.

[Drawing 9] It is a list figure (Table 2) of the graphite content in the ammonium nitrate solution ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) of the cooking temperature at 300 **, and the concentration 1-5 (mass %).

[Drawing 10] The ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % is heated at 300 ** and 330 **, and it is a list figure (Table 3) of each pressurization value (MPa), pH, and graphite content (%).

[Drawing 11] It is an outline sectional view of the diamond particle manufactured by the explosive impact method.

[Drawing 12] It is an outline lineblock diagram of the refiner 100 currently used for the conventional mixed acid approach.

[Drawing 13] It is process drawing of the conventional mixed acid approach which refines the diamond particle released as the patent No. 2691884 gazette.

[Description of Notations]

[0091]

2 Diamond particle

4 Diamond particle core

5 High grade diamond particle

6 Carbon impurity layer

8 Pressure type refiner

10 Pressure type container

12 Water

14 The heater for application of pressure

16 Pressure sensor

18 Pressurization control device

20 Diaphragm

22 The heater for heating

24 Nitric acid compound solution

26 Heat-resistant container

28 Thermo couple

30 Heating control device

100 Refiner

102 Basis stand

104 The container made from heat-resistant glass

105 Mixed acid

106 Cooling unit

107 Gas burner

108 Cooling water

110 End

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[0090]

[Drawing 1] It is an outline sectional view explaining a structural change of the diamond particle in the manufacturing method of the diamond particle concerning this invention.

[Drawing 2] It is an outline lineblock diagram of the pressure type refiner 8 used for the manufacturing method of the high grade diamond particle 5 concerning this invention.

[Drawing 3] It is process drawing explaining the 1st method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention.

[Drawing 4] It is process drawing explaining the 2nd method of the diamond particle manufacturing method concerning this invention.

[Drawing 5] It is a Raman-spectrum figure of the high grade diamond particle produced with the cooking temperature at 280 ** using the ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % by carrying out elevated-temperature nitrate ion processing for 1 hour.

[Drawing 6] It is a Raman-spectrum figure of an unsettled diamond particle.

[Drawing 7] It is a Raman-spectrum figure of the diamond particle by which elevated-temperature acid treatment was carried out only with concentrated sulfuric acid.

[Drawing 8] It is a list figure (Table 1) of Example 1, Example 2, and Example 3.

[Drawing 9] It is a list figure (Table 2) of the graphite content in the ammonium nitrate solution ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) of the cooking temperature at 300 **, and the concentration 1-5 (mass %).

[Drawing 10] The ammonium nitrate solution of concentration 5 mass % is heated at 300 ** and 330 **, and it is a list figure (Table 3) of each pressurization value (MPa), pH, and graphite content (%).

[Drawing 11] It is an outline sectional view of the diamond particle manufactured by the explosive impact method.

[Drawing 12] It is an outline lineblock diagram of the refiner 100 currently used for the conventional mixed acid approach.

[Drawing 13] It is process drawing of the conventional mixed acid approach which refines the diamond particle released as the patent No. 2691884 gazette.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

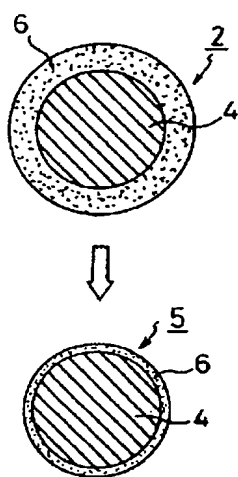
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

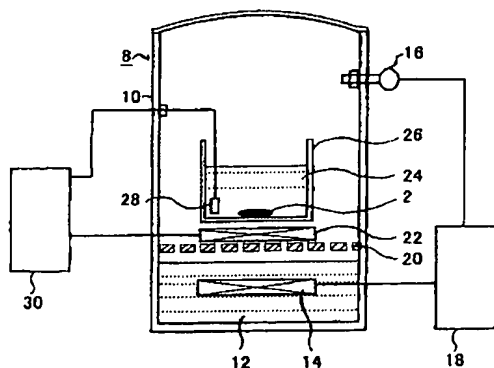
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

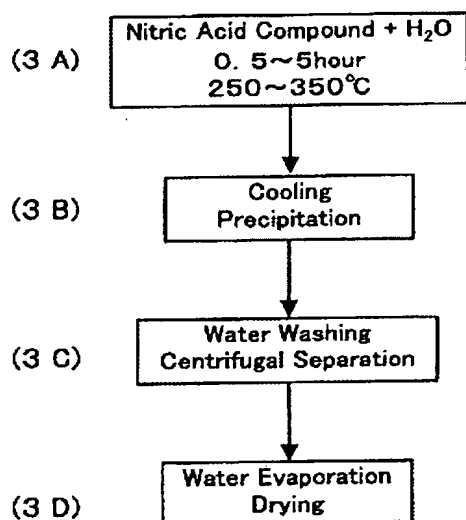
[Drawing 1]



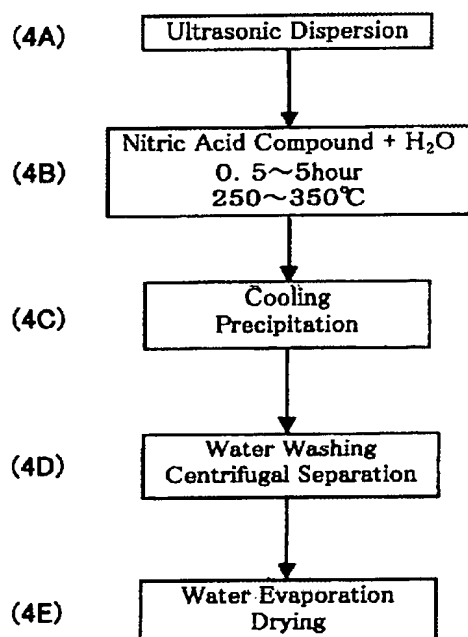
[Drawing 2]



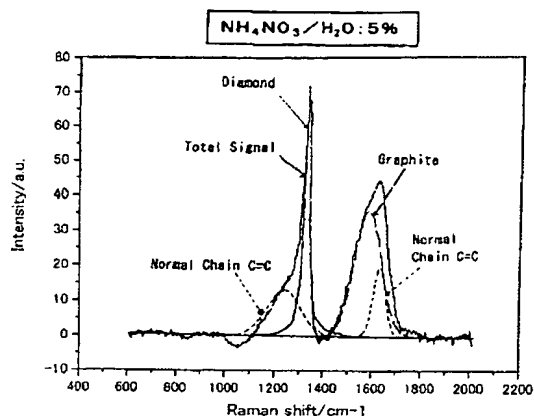
[Drawing 3]



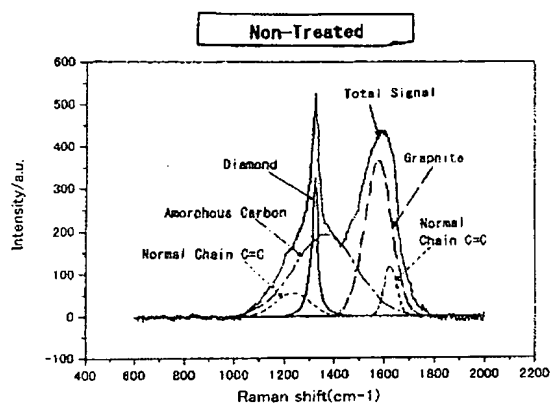
[Drawing 4]



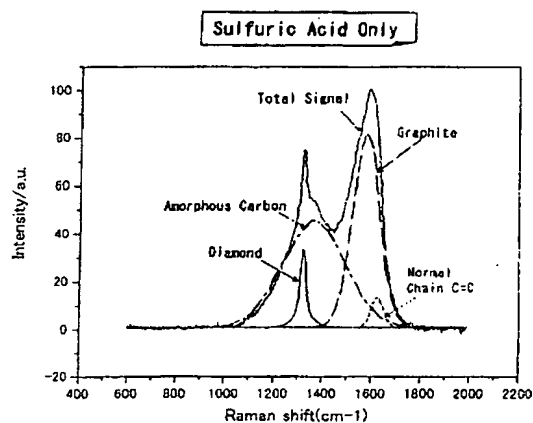
[Drawing 5]



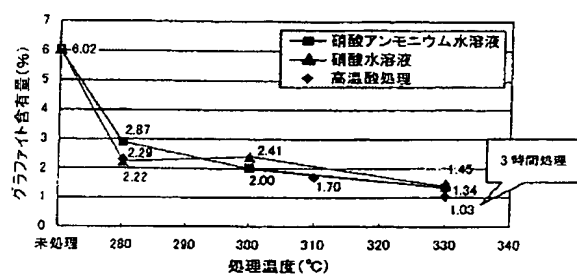
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



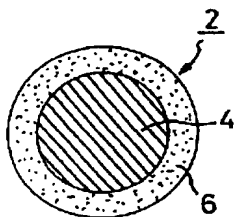
[Drawing 9]

$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (%)	1	2	3	4	5
Graphite/Diamond (%)	1.78	2.03	1.71	1.80	2.00

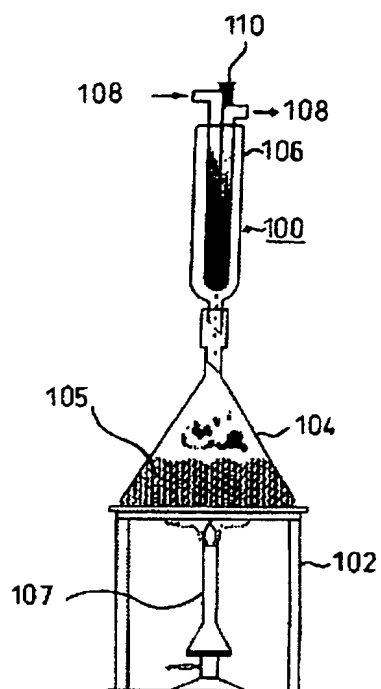
[Drawing 10]

Temperature (°C)	Pressure (Mpa)	Acid pH	Graphite (%)
300°C	8.50	3.00	2.00
330°C	14.00	0.50	1.34

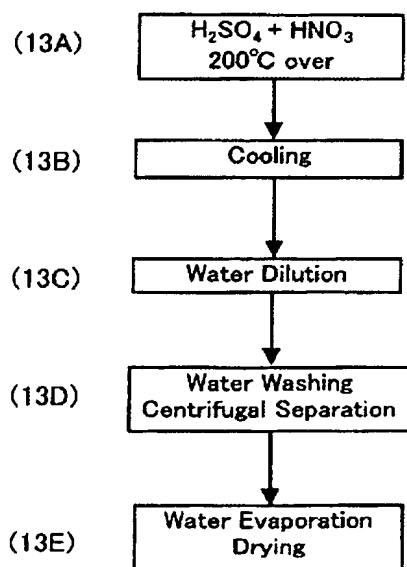
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-263575

(P2005-263575A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/04	C 3 0 B 29/04	4 G 0 7 7
C 0 1 B 31/06	C 0 1 B 31/06	4 G 1 4 6
C 3 0 B 33/10	C 3 0 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-80092 (P2004-80092)
 (22) 出願日 平成16年3月19日 (2004.3.19)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (71) 出願人 591040292
 大研化学工業株式会社
 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号
 (71) 出願人 504109067
 高萩 隆行
 広島県東広島市西条中央6丁目26-26
 エルドロードA番館601
 (71) 出願人 503051280
 坂上 弘之
 広島県東広島市西条土与丸1丁目2番12-305号

最終頁に続く

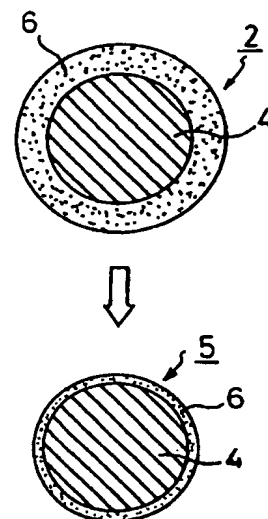
(54) 【発明の名称】 高純度ダイヤモンド粒子の製造方法及び高純度ダイヤモンド粒子

(57) 【要約】

【目的】 ダイヤモンド粒子から不純物、特にグラファイト成分、非晶質炭素成分及び直鎖炭素成分などの炭素不純物を選択的に除去できるダイヤモンド粒子の製造方法を開発する。

【構成】 本発明に係るダイヤモンド粒子の製造方法は、硝酸化合物溶液24中にダイヤモンド粒子2の粉末を分散して加熱し、ダイヤモンド粒子2から炭素不純物層6を除去することを特徴とする。硝酸化合物溶液24中の硝酸イオンは、ダイヤモンド粒子2の表面に付着する不純物、特にグラファイト等の炭素不純物を高効率に除去できる。グラファイト成分がダイヤモンド成分の3%以下になれば、好ましくは1.5%以下になれば、製造された高純度ダイヤモンド粒子5を回路基板や半導体などの電気絶縁材料等として利用でき、電子部品関係のみならず、材料工学分野、光学関連分野等の幅広い分野で活用できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも硝酸化合物を非硫酸溶媒に溶解させた硝酸化合物溶液を調製し、ダイヤモンド粒子核の表面に炭素不純物を有したダイヤモンド粒子を用意し、このダイヤモンド粒子の粉末を前記硝酸化合物溶液に分散させて処理溶液を調製し、この処理溶液を加熱して前記ダイヤモンド粒子から炭素不純物を除去することを特徴とする高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記硝酸化合物が硝酸又は硝酸塩である請求項 1 に記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記非硫酸溶媒が水又は水溶液である請求項 1 又は 2 に記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記ダイヤモンド粒子が相互に結合して団子化した 2 次ダイヤモンド粒子からなる粉末を適当な溶媒に分散させ、この溶媒を超音波処理して 2 次ダイヤモンド粒子を個々のダイヤモンド粒子に分解し、このダイヤモンド粒子を前記硝酸化合物溶液に分散させる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記処理溶液を加圧装置内に配置し、この処理溶液の沸点を加圧下で上昇させ、その沸点以下の温度で処理溶液を加熱する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 6】

前記処理溶液の加熱温度が 250 ～ 350 (°C) の範囲内である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 7】

前記炭素不純物の除去処理を行った結果、残留した炭素不純物成分のうちグラファイト成分がダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において 3 % 以下にまで低減される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のダイヤモンド粒子の製造方法を、ダイヤモンド粒子に対し複数回繰り返すことによってダイヤモンド粒子から高効率に炭素不純物を除去することを特徴とする高純度ダイヤモンド粒子の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のダイヤモンド粒子の製造方法により製造されたダイヤモンド粒子において、炭素不純物成分のうちグラファイト成分がダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において 3 % 以下に低減されていることを特徴とする高純度ダイヤモンド粒子。

【請求項 10】

前記ダイヤモンド粒子の直径が 1 ～ 100 nm である請求項 9 に記載される高純度ダイヤモンド粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子回路基板、電子部品及びその他製品の絶縁材料、その他材料などに使用されるダイヤモンド粒子に関し、更に詳細には、ダイヤモンド粒子の表面に付着した炭素不純物を除去して、高純度のダイヤモンド粒子を製造する方法及び高純度ダイヤモンド粒子に関する。

【0002】

ダイヤモンドは昔から人類にとって貴重な物質であるが、近年、産業界においてダイヤモンド固有の物性が注目され、特に、微細なダイヤモンド粒子が有する種々の特性に関心が集まっている。ダイヤモンドが有する高度の輝きは、ダイヤモンドの表面が極めて平滑であることを示している。このダイヤモンドが有する平滑性を利用して、物体表面に微細なダイヤモンド粒子の薄膜を形成して、物体表面の潤滑性を向上させることが行われている。

【0003】

また、ダイヤモンドは既存物質の中で最高の硬度を有しており、このダイヤモンドが有する超硬度性を利用して、研磨剤等に応用し物体表面を平滑に研磨する工程等に利用されている。

10

【0004】

上述のように、ダイヤモンドが有する特性として機械的性質が挙げられるが、電気的性質や熱的性質、光学的性質においても優れた物性を有している。特に、近年では、ダイヤモンド粒子が有する電気的性質、中でもダイヤモンド粒子の高電気絶縁性と低誘電性に着目して、ダイヤモンド粒子を半導体や回路基板の絶縁材料として利用する研究が盛んに行われている。

【0005】

ダイヤモンド粒子が有する高電気絶縁性と低誘電性を達成するには、生成されたダイヤモンド粒子から不純物を除去することが必要である。本発明者等の一部は、既にダイヤモンド粒子から構成された低誘電性ダイヤモンド薄膜を回路基板上に形成し、回路基板の低誘電化に成功している。このダイヤモンド薄膜の特徴は、ダイヤモンド粒子間に微細空隙を形成し、ダイヤモンド粒子自体が有する低誘電性に加え、この微細空隙の形成により低誘電性をより増加させていることにある。

20

【0006】

このダイヤモンド薄膜の低誘電性は、空隙率の向上とダイヤモンド粒子自体が有する低誘電性に依存しているが、特にダイヤモンド粒子自体が有する低誘電性が主要因である。ダイヤモンド粒子が有する低誘電性は、ダイヤモンド粒子の高純度化により達成されるので、不純物の少ないダイヤモンド粒子の製法が強く求められている。

【0007】

ダイヤモンド粒子の合成方法には各種の方法があるが、大別して高温高圧合成法と衝撃圧力合成法に分けられる。高温高圧合成法によるダイヤモンド粒子は、比較的大きな形状を有しているので破碎装置により細かく粉碎される。この破碎装置によりC r等の不純物金属がダイヤモンド粒子に混入し、また、ダイヤモンド粒子の破碎面から未反応の原料グラファイトが侵入し、ダイヤモンド粒子に濃縮付着することが問題となっている。

30

【0008】

衝撃圧力合成法は、火薬等の衝撃圧力を用いてダイヤモンド粒子を合成する方法である。この方法は、高温高圧条件を瞬時に形成して、一気にダイヤモンド粒子を形成するので微細なダイヤモンド粒子を大量に生成できる。しかし、生成されたダイヤモンド粒子表面には、グラファイトや非晶質炭素や直鎖炭素などの炭素不純物が付着していることが多い。

40

【0009】

従って、高温高圧合成法においても衝撃圧力合成法においても高純度のダイヤモンド粒子を製造することが困難であり、ダイヤモンド粒子に付着した炭素不純物を除去する技術の確立が急務である。ダイヤモンド粒子から不純物を除去する公知技術として特許第2691884号公報（特許文献1）が公表されている。この公知技術はダイヤモンド粒子に付着した不純物や混入した不純物を除去し、ダイヤモンド粒子の表面を改質する技術である。

【特許文献1】特許第2691884号公報

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

図11は爆発衝撃法により製造されたダイヤモンド粒子の概略断面図である。火薬等の爆発により瞬時に炭素物質からダイヤモンド粒子が合成されるが、合成されたダイヤモンド粒子2の粒子核4の表面には炭素不純物層6が取り巻いて構成されている。

【0011】

ダイヤモンド粒子核4は純粹のダイヤモンドから構成されているが、炭素不純物層6にはグラファイト (graphite)、非晶質炭素 (Amorphous Carbon)、C=C等の直鎖炭素 (Normal Chain) が含有され、その他に、触媒に起因するFe、Cr、Ni等の金属成分が不純物として混入している場合もある。

10

【0012】

前述のように、ダイヤモンド粒子を半導体や回路基板の絶縁材料として用いる場合には、ダイヤモンド粒子が有する高電気絶縁性と低誘電性が重要である。ダイヤモンド粒子に炭素不純物層6が存在すると、高電気絶縁性と低誘電性が阻害されその特性を十分発揮できない。炭素不純物の中でもグラファイト成分がダイヤモンドの特性を阻害する最大要因である。

【0013】

ダイヤモンドとグラファイトの電気比抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) を比べると、ダイヤモンドは 10^{19} でグラファイトは700である。このことから、ダイヤモンドは電気絶縁体であり、グラファイトは電気良導体であるといえるから、電気絶縁性と誘電性において、両者は全く正反対の性質を有していることになる。

20

【0014】

従って、ダイヤモンドが有する高電気絶縁性と低誘電性を利用するためには、その特性を阻害する炭素不純物、特にグラファイト成分の除去が課題となる。前記特許文献1は、ダイヤモンド粒子に付着した不純物を除去するために混酸 (硫酸+硝酸) を用いて処理している。

【0015】

図12は従来の混酸処理法に使用されている精製装置100の概略構成図である。立脚台102の上部に耐熱ガラス製容器104が配置され、その中にダイヤモンド粒子が分散された混酸105を入れ、ガスバーナー107で加熱する。加熱により蒸発したガスは上昇し、冷却部106で矢印方向に流れる冷却水108により冷却され、冷却されたガスは冷却部106の端部110から排気される。

30

【0016】

図13は特許第2691884号公報として公表されたダイヤモンド粒子を精製する従来の混酸処理法の工程図である。(13A)において、ダイヤモンド粒子は濃硫酸と硝酸からなる混酸中に分散され、200~320℃の温度で2~6時間加熱処理される。濃硫酸や硝酸の酸化力によってダイヤモンド粒子の表面から不純物が除去される。即ち、ダイヤモンド粒子の表面に付着した炭素不純物やその他の不純物が除去される。また、同時にダイヤモンド粒子の表面に親水性基が付与される。

【0017】

濃硫酸に添加される酸化剤としては、硝酸以外に、過塩素酸、クロム酸、過マンガン酸等が用いられる。これらの酸化剤を用いることにより、硝酸の添加と同様の効果を奏することができる。また、上記処理前後に、主としてグラファイト成分の除去を目的とした過塩素酸処理が追加される。

40

【0018】

(13B)では、加熱制御装置をオフにして混酸溶液が冷却 (Cooling) される。(13C)では、冷却した混酸に多量の水を加えて酸を希釈 (Water Dilution) する。この希釈によりダイヤモンド粒子の表面に親水性を有するOH基が形成される。

【0019】

(13D)では、ダイヤモンド粒子を洗浄 (Washing) し、その水溶液を濾過 (Filtering) する。

50

(Centrifugal Separation) して、ダイヤモンド粒子と水を分離する。

【0020】

(13E) では、ダイヤモンド粒子に付着している水分を蒸発 (Water Evaporation) させて、ダイヤモンド粒子を乾燥 (Drying) する。このようにしてダイヤモンド粒子の不純物を除去し、同時にダイヤモンド粒子の表面に親水性を付与し改質している。

【0021】

この公知技術では、ダイヤモンド粒子に付着し混入している不純物除去において、主たる酸化剤として濃硫酸又は硫酸が用いられており、硝酸は副酸化剤として用いられているに過ぎない。しかも硫酸と硝酸による除去対象は主として金属成分である。ダイヤモンド粒子に付着している不純物、特にグラファイト成分の除去は主に過塩素酸処理に委ねられている。

10

【0022】

ダイヤモンド粒子に含まれる不純物には、触媒に起因する重金属成分と炭素不純物がある。金属不純物として、Si、Al、Fe、Cr、Mn、Cu、Ca、S、Cなどが無機定性分析及び無機定量分析により知られており、これらの重金属を除去するために主に濃硫酸と硝酸からなる混酸が用いられているのである。これに対し、本発明の目的はダイヤモンド粒子に付着する不純物の除去である。換言すれば、本発明の目的は、ダイヤモンド粒子からグラファイト成分、非晶質炭素成分及び直鎖炭素成分などの炭素不純物を除去することにあり、上記公知技術と本発明とはこの点が全く異なっている。

【0023】

上記従来技術により得られた高純度ダイヤモンド粒子は、潤滑剤、研磨剤及び表面改質剤として利用する上には有効であるが、回路基板や半導体等の電気絶縁材料として利用するには問題がある。電気絶縁材料として利用するためには、ダイヤモンド粒子の電気的性質である電気絶縁性や誘電性を阻害する不純物を除去する必要がある。これらの性質を阻害する不純物として、グラファイト成分、非晶質炭素成分及び直鎖炭素成分などの炭素不純物を選択的に除去する高純度ダイヤモンド粒子の製造方法が確立されねばならない。

20

【0024】

従って、本発明は、ダイヤモンド粒子からグラファイト成分、非晶質炭素成分及び直鎖炭素成分などの炭素不純物を選択的に除去できるダイヤモンド粒子の製造方法を開発し、その結果得られる高純度ダイヤモンド粒子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の第1の形態は、少なくとも硝酸化合物を非硫酸溶媒に溶解させた硝酸化合物溶液を調製し、ダイヤモンド粒子核の表面に炭素不純物を有したダイヤモンド粒子を用意し、このダイヤモンド粒子の粉末を前記硝酸化合物溶液に分散させて処理溶液を調製し、この処理溶液を加熱して前記ダイヤモンド粒子から炭素不純物を除去する高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0026】

本発明の第2の形態は、硝酸化合物が硝酸又は硝酸塩である高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

40

【0027】

本発明の第3の形態は、非硫酸溶媒が水又は水溶液である高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0028】

本発明の第4の形態は、ダイヤモンド粒子が相互に結合して団子化した2次ダイヤモンド粒子からなる粉末を適当な溶媒に分散させ、この溶媒を超音波処理して2次ダイヤモンド粒子を個々のダイヤモンド粒子に分解し、このダイヤモンド粒子を硝酸化合物溶液に分散させる高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0029】

本発明の第5の形態は、処理溶液を加熱装置中に配置し、この処理溶液の温度を加熱下

50

で上昇させ、その沸点以下の温度で処理溶液を加熱する高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0030】

本発明の第6の形態は、処理溶液の加熱温度が250～350（℃）の範囲内である高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0031】

本発明の第7の形態は、炭素不純物の除去処理を行った結果、残留した炭素不純物成分のうちグラファイト成分がダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において3%以下にまで低減される高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

10

【0032】

本発明の第8の形態は、第1～第7形態のいずれかに記載のダイヤモンド粒子の製造方法を、ダイヤモンド粒子に対し複数回繰り返すことによってダイヤモンド粒子から高効率に炭素不純物を除去する高純度ダイヤモンド粒子の製造方法である。

【0033】

本発明の第9の形態は、第1～第8形態のいずれかに記載のダイヤモンド粒子の製造方法により製造されたダイヤモンド粒子において、炭素不純物成分のうちグラファイト成分がダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において3%以下に低減されている高純度ダイヤモンド粒子である。

【0034】

本発明の第10の形態は、第9形態のダイヤモンド粒子の直径が1～100nmである高純度ダイヤモンド粒子である。

20

【発明の効果】

【0035】

本発明の第1の形態によれば、硝酸化合物を非硫酸溶媒に溶解させた硝酸化合物溶液は、ダイヤモンド粒子の表面に付着する不純物、特にグラファイト等の炭素不純物を高効率に除去できる。本発明者等は、ダイヤモンド粒子の表面に付着する不純物、特にダイヤモンドの電気的性質を阻害するグラファイト等の炭素不純物を除去するために鋭意研究を行った。その結果、グラファイト等の炭素不純物を除去するには、硝酸イオンの存在が極めて重要であることを発見して本発明を完成させたものである。本発明者等は、実験の結果から、硫酸ではグラファイト等の炭素不純物を除去できないと結論し、硝酸化合物を溶解させる溶媒として非硫酸溶媒を用いる。また、炭素不純物を除去する直接物質が硝酸イオンであることを発見し、硝酸イオンを含有する硝酸化合物を非硫酸溶媒に溶解させて使用する。硝酸化合物溶液を加熱すれば硝酸イオンの活性化により強力な酸化作用が形成されると考えられる。例えば、硝酸アンモニウムの場合、硝酸アンモニウム溶液中で NH_4^+ と NO_3^- に電離し、この NO_3^- が加熱されることにより活性化すると思われる。しかし、現在のところ、硝酸イオンがどのようにダイヤモンド粒子の不純物を除去するのか、その詳細なメカニズムは不明であるが、後述するラマンスペクトルによりその効果は明白である。硝酸イオンを含む硝酸化合物として無機硝酸化合物と有機硝酸化合物が利用でき、硝酸イオンを生成する全ての硝酸化合物が本発明に利用できる。また、非硫酸溶媒の一種として、リン酸融液が使用できる。リン酸は約10℃で融解し、温度上昇に伴ってリン酸融液の粘性は低下し、大気圧下での沸点は約350℃前後である。従って、このリン酸融液を硝酸化合物の溶媒として使用すれば、大気圧下で約350℃の沸点までの任意温度でダイヤモンド粒子を処理することが可能になり、大気圧処理が可能になるからダイヤモンド処理を安全に実施できる利点を有する。一般に、リン酸は水溶液として市場から入手でき、このリン酸水溶液を脱水処理してリン酸融液に転換し、このリン酸融液を前記溶媒として使用することもできる。この場合、微量の水分が含まれていても、リン酸融液として使用が可能である。

30

40

【0036】

本発明の第2の形態によれば、硝酸化合物として硝酸又は硝酸塩を用いることができる。

50

。硝酸又は硝酸塩は水溶液中で高電離度でイオン化し、本発明の主要イオンである大量の硝酸イオン (NO_3^-) を生成する。硝酸は無色の液体で、水と任意の割合で混ざり、しかも金属等の不純物を含有しない優れた性質を有している。一般に利用されている硝酸は濃度 68% の硝酸水溶液で、その沸点は 120.5℃ である。硝酸はその水溶液中で電離し、 $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ 平衡状態にあるか、発生した水と反応して、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ の平衡状態にある。本発明者等は、この硝酸イオンの強力な酸化作用に着目して本発明を完成したものである。また、硝酸は、種々の金属元素や原子団と結合して硝酸塩を形成する。これらの硝酸塩は可溶性であり、中でも水によく溶けて硝酸イオンを形成する。硝酸塩として硝酸アンモニウム、硝酸マグネシウム、硝酸カリウム、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム等があるが、本発明には金属成分を含有しない点から硝酸アンモニウムが好適である。また、硝酸化合物として硝酸を利用すれば、 H^+ と NO_3^- 以外の物質を含まないから最も望ましい。硝酸や硝酸塩は水によく溶解されるので、硝酸化合物溶液の中で最も簡単に硝酸化合物水溶液を生成できる利点がある。

【0037】

本発明の第3の形態によれば、硝酸化合物溶液の溶媒として水又は水溶液を用いることができる。硝酸化合物はよく水に溶解するので容易に硝酸化合物溶液を調製できる。硝酸化合物は硝酸化合物溶液中で電離し多量の硝酸イオンを形成する。この硝酸イオンは強力な酸化作用を有しており、加熱されることによりその酸化力は倍増する。この強力な酸化作用によりダイヤモンド粒子に付着している炭素不純物が効率的に除去される。また、水は安価に利用できるので、硝酸化合物溶液を経済的に調製できる利点がある。又、硝酸化合物の加熱効果を促進するためにリン酸水溶液などの水溶液を溶媒として使用することも可能である。リン酸以外の水溶液を用いることもできる。また、リン酸水溶液を脱水処理して水分含有率を低下させれば、リン酸水溶液の沸点を任意温度まで上昇でき、炭素除去処理を大気圧下で安全に行える利点がある。

【0038】

本発明の第4の形態によれば、ダイヤモンド粒子が相互に結合して団子化した2次ダイヤモンド粒子からなる粉末を、超音波処理により個々のダイヤモンド粒子に分解し溶媒中に分散できる。ダイヤモンド粒子の直径(粒径)が小さくなり、ナノメートルサイズのダイヤモンド粒子になると、個々のダイヤモンド粒子は単体で存在するよりも相互に結合して団子状態の2次ダイヤモンド粒子になることが知られている。超音波処理によって団子状態の2次ダイヤモンド粒子を個々のダイヤモンド粒子に分離分散させて、このダイヤモンド粒子に本発明に係る高温硝酸イオン処理を施すことによって、ダイヤモンド粒子の表面に付着した炭素不純物を効率的に除去することが可能となる。

【0039】

本発明の第5の形態によれば、ダイヤモンド粒子を分散させた硝酸化合物溶液を加圧して、硝酸化合物溶液の沸点を上昇させ、その沸点以下の温度で加熱することができる。加圧を適宜調整することにより硝酸化合物溶液を所望の温度で加熱することができ、加熱温度を自在に制御できる利点がある。硝酸イオンは加熱温度を上昇させると、その酸化作用は急激に増大することを本発明者等は発見した。加圧装置にはオートクレーブ装置や通常のボイラー加圧装置などの公知の加圧装置が利用できる。加圧度を高めると沸点は自在に高められ、任意の沸点に調整することにより、その沸点以下の所望温度で炭素不純物を効率的に除去することができる。

【0040】

本発明の第6の形態によれば、硝酸化合物溶液の加熱温度を250～350℃の範囲に調製して炭素不純物を効率的に除去できる。ダイヤモンド粒子の表面に付着する炭素不純物を除去するには、硝酸化合物溶液の濃度と加熱温度及び加熱時間が重要である。中でも、後述するように加熱温度が上昇すれば除去率も高くなることが確かめられている。従って、本発明では硝酸化合物溶液の加熱温度を250～350℃の範囲に限定し、この範囲

製造することができる。

【0041】

本発明の第7の形態によれば、炭素不純物を有するダイヤモンド粒子に本発明に係る高温硝酸イオン処理を行った結果、残留した炭素不純物成分のうちグラファイト成分をダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において3%以下にまで低減できる。炭素不純物が除去されたダイヤモンド粒子のラマンスペクトルを計測すると、ラマンスペクトル信号はダイヤモンド成分、一部残留するグラファイト成分、非晶質成分などから構成されていることが分かる。特に、グラファイト成分の散乱効率はダイヤモンド成分より遥かに高く、そのグラファイト成分の散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において、グラファイト成分がダイヤモンド成分の3%以下に低減できれば、精製されたダイヤモンド粒子を回路基板や半導体などの電気絶縁材料その他材料として活用することができる。

10

【0042】

本発明の第8の形態によれば、炭素不純物を有するダイヤモンド粒子に本発明に係る高温硝酸イオン処理を複数回繰り返すことによりダイヤモンド粒子から炭素不純物を効率よく除去できる。硝酸化合物溶液は加熱されて沸騰し、次第に分解して硝酸イオン濃度は低下する。従って、炭素不純物を除去されたダイヤモンド粒子を再び新しい硝酸化合物溶液に分散させて、繰り返し同様の処理を行えば、ダイヤモンド粒子表面に付着する炭素不純物をより一層効率的に除去することができる。

【0043】

本発明の第9の形態によれば、炭素不純物成分のうちグラファイト成分がダイヤモンド成分に対し散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において、3%以下に低減されている高純度ダイヤモンド粒子である。本発明は、散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において、グラファイト成分がダイヤモンド成分の3%以下になれば、更に好ましくは1.5%以下になれば、精製されたダイヤモンド粒子を回路基板や半導体などの電気絶縁材料その他材料として有効に活用できることを見出して為されたものである。製造されたダイヤモンド粒子のラマンスペクトルを計測すると、ラマンスペクトル信号はダイヤモンド成分、除去できなかったグラファイト成分、非晶質炭素成分などから構成されていることが分かる。グラファイト成分の散乱効率はダイヤモンド成分より遥かに高いから、その散乱効率を考慮したラマンスペクトル信号の面積強度において、グラファイト成分がダイヤモンド成分の3%以下になれば、ダイヤモンド粒子の高電気絶縁性と低誘電性を有効に活用することができる。

20

30

【0044】

本発明の第10の形態によれば、ダイヤモンド粒子の直径が1~100nmである高純度ダイヤモンド粒子を提供できる。ダイヤモンド粒子の直径が1~100nm、更に好ましくは1~10nmになれば、ダイヤモンド粒子薄膜の空隙率を増大化でき、ダイヤモンド粒子薄膜の誘電率を一層低下させることができる。また、ダイヤモンド粒子を微細化することによって、ダイヤモンド粒子に付着している不純物量を相対的に減少することができる。従って、本発明に係る高温硝酸イオン処理によりダイヤモンド粒子に付着している炭素不純物を除去すれば、より純度の高いダイヤモンド粒子を提供でき、この高純度のダイヤモンド粒子を用いて半導体や回路基板などの電気絶縁材料等に利用すれば、電子部品その他分野の品質改善に貢献できる効果がある。この結果、高電気絶縁性や低誘電性を有効に発揮することが可能となる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下に、本発明に係るダイヤモンド粒子の製造方法及び高純度ダイヤモンド粒子の実施形態を添付図面に従って詳細に説明する。

【0046】

図1は本発明に係るダイヤモンド粒子の製造方法におけるダイヤモンド粒子の構造変化を説明する概略断面図である。ダイヤモンド粒子はダイヤモンド粒子核より炭素不純物

50

層 6 から構成されている。この炭素不純物層 6 はグラファイト成分や非晶質炭素成分や直鎖炭素成分などの炭素物質から形成され、ダイヤモンド粒子核 4 を取り巻くように配置されている。

【0047】

本発明に係るダイヤモンド粒子の製造方法は、ダイヤモンド粒子核 4 を取り巻くように存在する炭素不純物層 6 を除去することを目的としている。この炭素不純物層 6 を完全に除去することは困難であるが、極力この炭素不純物層 6 を除去して、半導体や回路基板などの電子部品に用いられる電気絶縁材料として高純度ダイヤモンド粒子 5 を提供する。

【0048】

本発明者等は、この炭素不純物層 6 を構成する炭素不純物をラマン散乱を用いて検出した。測定されたラマンスペクトルは粒子と炭素不純物成分から構成され、炭素不純物成分はグラファイト成分や非晶質炭素成分や直鎖炭素成分からなっている。

10

【0049】

特に、ダイヤモンドの電気絶縁性と誘電性に影響を与えるグラファイト成分が重要である。グラファイトのレーザービーム散乱効率はダイヤモンドの散乱効率よりもかなり高く、またレーザービーム散乱効率はレーザービームの波長によっても異なる。従って、グラファイトのレーザービーム散乱効率がダイヤモンドの散乱効率の何倍であるかが重要である。例えば、レーザービームの波長が 514.5 nm ではグラファイトのレーザービーム散乱効率はダイヤモンドの約 100 倍であり、457.9 nm では約 60 倍である。

【0050】

測定されたラマンスペクトルからダイヤモンド成分とグラファイト成分を導出し、それらの面積強度を求める。グラファイトの散乱効率がダイヤモンドの 60 倍とすれば、グラファイトの面積強度を 60 で割ればダイヤモンドの面積強度と直接比較できる。グラファイトの面積強度において、ダイヤモンドの面積強度に対する比率がダイヤモンド粒子に含まれるグラファイトの不純物率を示す。

20

【0051】

本発明者等の研究によれば、ラマンスペクトルにおいて、グラファイトの面積強度をその散乱効率で割り引いて、ダイヤモンドの面積強度の 3 % 以下にまで低減できれば、ダイヤモンド粒子を半導体や回路基板などの電気絶縁材料として利用できることが分かった。グラファイトの面積強度を低減すればダイヤモンドの純度は高くなるが、1.5 % 以下であればより好ましい。このようなダイヤモンド粒子を高純度ダイヤモンド粒子 5 と称す。

30

【0052】

図 2 は本発明に係る高純度ダイヤモンド粒子 5 の製造方法に使用される加圧式精製装置 8 の概略構成図である。この加圧式精製装置 8 は、加圧式容器 10 と加圧制御装置 18 と硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を制御する加熱制御装置 30 から構成されている。

【0053】

加圧式容器 10 は仕切り板 20 により上下に区別されている。仕切り板 20 より下部には水が貯留され、加圧用ヒータ 14 により加熱することによって水 12 を蒸発させ、加圧式容器 10 の内部を加圧する。加圧式容器 10 内の気圧は、圧力センサー 16 により測定され、その圧力値を加圧制御装置 18 にフィードバックして制御される。

40

【0054】

硝酸化合物溶液 24 は硝酸 (HNO_3) などの硝酸化合物を溶解している溶液で、この硝酸化合物溶液 24 の中にダイヤモンド粒子 2 が分散されている。硝酸化合物溶液 24 としては、硝酸水溶液、硝酸アンモニウム水溶液、硝酸カルシウム水溶液などがあり、金属成分を含まない硝酸水溶液や硝酸アンモニウム水溶液が好適である。溶媒としては、硝酸化合物を溶解する硫酸以外の液体であればよいが、特に硝酸や硝酸塩は水によく溶解するので水が好ましい。本実施例では、水以外の溶媒としてリン酸水溶液、特に水分を除去したリン酸融液なども用いられる。リン酸融液を使用すると、その大気圧沸点が 300 °C を超えるため、加圧しなくても高温処理が可能になる利点がある。

50

前記ダイヤモンド粒子 2 を分散させている硝酸化合物溶液 24 を耐熱性容器 26 に入れ、仕切り板 20 の上部に配置された加熱用ヒータ 22 上に載置する。硝酸化合物溶液 24 の中には熱電対 28 が配置され、硝酸化合物溶液 24 の温度信号を加熱制御装置 30 にフィードバックし、硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を所望の温度に制御する。本発明は硝酸化合物溶液 24 に含まれる硝酸イオンの炭素不純物除去作用に着目して為されたものである。次に、硝酸イオンの作用について説明する。

【0056】

本発明者等は、硝酸イオンが高温状態又は高温沸騰状態において、ダイヤモンド粒子 2 から炭素不純物、特にグラファイト成分、非晶質炭素成分及び直鎖炭素成分からなる炭素不純物層 6 を除去することを発見した。本発明において、硝酸イオンは硝酸化合物溶液中で電離しており、この硝酸イオンを高温状態に保持するには加圧式容器 10 の内部を高圧状態に加圧する必要がある。加圧することにより、硝酸化合物溶液 24 の沸点が上昇し、圧力と沸点の間には一対一の対応関係が成立する。従って、より高温状態を作り出すには、圧力を一層高めて沸点を上昇させることが重要である。

【0057】

本発明者等は、濃硫酸を用いてダイヤモンド粒子 2 に高温酸処理を行ったが、グラファイト成分や非晶質炭素成分や直鎖炭素成分などの炭素不純物を除去できなかった。即ち、濃硫酸による高温酸処理の前後に試料となるダイヤモンド粒子 2 のラマンスペクトルを測定したが、ラマンスペクトルに殆ど変化が見られなかった。この結果、濃硫酸による高温酸処理では、ダイヤモンド粒子 2 の不純物層 6 を除去することは困難であると結論した。このラマンスペクトルについては後で詳細に説明する。

【0058】

次に、硝酸化合物溶液 24 の中でダイヤモンド粒子 2 を加熱処理すると、ラマンスペクトルに明確な変化が現れた。この硝酸化合物溶液 24 を耐熱性容器 26 に入れ、加熱温度を硝酸化合物溶液 24 の大気圧沸点以上に設定し、加圧して高温硝酸イオン処理を行った結果、30 分以上、より好ましくは 1 時間以上の処理で、炭素不純物の中でもグラファイト成分を効率的に除去できることが示された。加熱時間は硝酸化合物溶液 24 の濃度と加熱温度に依存し、高濃度・高温加熱では加熱時間を短縮できる。加熱時間が長くなるほど除去効率は増加するが、通常の条件では 1 時間の高温硝酸イオン処理で十分な除去効率が得られる。

【0059】

硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を 300℃ に設定し、硝酸化合物溶液 24 の濃度により炭素不純物の除去効率がどのように変化するかを調べた。その結果、硝酸化合物溶液 24 の濃度を上昇させても除去効率は目立って変化しなかった。

【0060】

そこで、硝酸化合物溶液 24 の濃度を一定にして加熱温度を 300℃ と 330℃ に設定し、炭素不純物の除去効率がどのように変化するかを調べた。その結果、硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を上昇すれば不純物の除去効率が増加することが確認された。

【0061】

高温状態又は高温沸騰状態にある硝酸化合物溶液 24 中の硝酸イオンがダイヤモンド粒子の表面にどのように作用して炭素不純物を除去するのか、そのメカニズムの詳細は現在のところ不明である。しかし、処理前と処理後のラマンスペクトルを比較すると、ダイヤモンド成分のラマンスペクトルに対しグラファイト成分や非晶質炭素成分や直鎖炭素成分のラマンスペクトルが急激に減少していることが明らかである。

【0062】

次に、図 2 に示される加圧式精製装置 8 の作動について図に従って説明する。硝酸化合物溶液 24 は加熱用ヒータ 22 により加熱され、その中に配置された熱電対 28 の温度信号を加熱制御装置 30 にフィードバックして、硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を所望の温度に保持する。硝酸化合物溶液 24 は水溶液なら 1 気圧 (1×10^5 Pa) 下では 100℃ で沸騰し、加熱するに際して沸騰温度を上昇させるべく、加熱制御装置 30 により加熱し

て所定温度を維持する。加熱により硝酸化合物溶液 24 は対流しながら攪拌され、それとともに硝酸イオンも沸騰する。この沸騰した硝酸イオンの強力な酸化作用によりダイヤモンド粒子 2 の表面に付着する炭素不純物層 6 を除去してゆく。

【0063】

硝酸化合物溶液 24 の温度は熱電対 28 により常に測定され、この温度信号は加熱制御装置 30 にフィードバックされる。加圧式容器 10 内の気圧は加圧制御装置 18 により設定された気圧に保持されるので、加熱温度を測定しながら加熱制御装置 30 により硝酸化合物溶液 24 の加熱温度を所定の温度に保持できる。

【0064】

図 3 は本発明に係るダイヤモンド粒子製造方法の第 1 の方法を説明する工程図である。
(3A) では硝酸化合物溶液 24 (Nitric Acid Compound+H₂O) にダイヤモンド粒子が投入される。この硝酸化合物溶液 24 は 250～350℃の範囲内の温度に設定され、0.5～5 時間に亘って加熱される。この加熱処理によりダイヤモンド粒子 2 から炭素不純物層 6 が除去され、高純度ダイヤモンド粒子 5 が形成される。

10

【0065】

(3B) では、加熱制御装置 30 をオフにして硝酸化合物溶液 24 が冷却 (Cooling) される。硝酸化合物溶液 24 の温度が低下すると、分散していた高純度ダイヤモンド粒子 5 が容器 26 の底部に沈殿 (Precipitation) する。

(3C) では、硝酸化合物溶液 24 を純水と置き換えて、沈殿している高純度ダイヤモンド粒子 5 を水で洗浄 (Water Washing) する。この操作を複数回繰り返して高純度ダイヤモンド粒子 5 に付着している硝酸化合物溶液 24 を完全に洗い流す。これを遠心分離 (Centrifugal Separation) することによって高純度ダイヤモンド粒子 5 を分離する。

20

【0066】

(3D) では、分離された高純度ダイヤモンド粒子 5 を適温に加熱して水分を蒸発 (Water Evaporation) させ、高純度ダイヤモンド粒子 5 を乾燥 (Drying) させる。このようにして高純度ダイヤモンド粒子 5 が製造される。

【0067】

図 4 は本発明に係るダイヤモンド粒子製造方法の第 2 の方法を説明する工程図である。ダイヤモンド粒子の粒径 (直径) が小さくなればなるほど、多数のダイヤモンド粒子 2 が凝集し相互に付着して団子状態になることが多い。特に、ダイヤモンド粒子の粒径がナノメートルサイズになると団子状態がよく発生する。この団子状態の粒子を 2 次ダイヤモンド粒子と称しており、当然 2 次ダイヤモンド粒子の粒径はダイヤモンド粒子 2 よりかなり大きくなる。

30

【0068】

2 次ダイヤモンド粒子を高温硝酸イオン処理するとその外周面は処理されるが、ダイヤモンド粒子相互が接合している接合面は内側に隠れているため処理できない。従って、ダイヤモンド粒子から炭素不純物を確実に除去するためには、高温硝酸イオン処理を行う前に 2 次ダイヤモンド粒子を、個々のダイヤモンド粒子に分解するため分解処理を行う。

【0069】

(4A) では、純水の中に 2 次ダイヤモンド粒子を投入し分散させる。この分散水溶液に超音波振動を加えて 2 次ダイヤモンド粒子を個々のダイヤモンド粒子に分解する。この処理を超音波分散 (Ultrasonic Dispersion) と呼ぶ。

40

【0070】

(4B)～(4E) の処理は前述した (3A)～(3D) の処理と同一である。(4B) は硝酸化合物溶液加熱処理、(4C) は冷却沈殿処理、(4D) は水洗・遠心分離処理、(4E) は水分乾燥処理である。各処理における作用効果は (3A)～(3D) と同一であるから、その詳細を省略する。

【0071】

図 5 は濃度 5% (質量%) の硝酸アンモニウム水溶液を用いて、加熱温度 280℃で 1

50

る。5質量％とは、硝酸アンモニウム水溶液全体の質量に対する硝酸アンモニウムの質量の比率をパーセント化した値である。このラマンスペクトルは、457.9 nmのレーザー光を高純度ダイヤモンド粒子に照射して得られた非弾性散乱スペクトルで、横軸はラマンシフト (Raman Shift)、縦軸はラマン散乱光の強度 (Intensity) である。

【0072】

全強度 (Total Signal) を炭素物質の種類に分解すると、実線のダイヤモンド強度 (Diamond)、長破線のグラファイト強度 (Graphite)、C=Cに基づく短破線の直鎖炭素強度 (Normal Chain) から構成される。他方、後述する図6及び図7の一点鎖線は非晶質炭素強度 (Amorphous Carbon) を表す。

【0073】

ダイヤモンド強度はダイヤモンド粒子核4に起因し、このダイヤモンドの電気的性質を阻害する成分はグラファイトである。457.9 nmのレーザー光を用いると、グラファイトの散乱効率ダイヤモンドの散乱効率の約60倍である。従って、グラファイト強度を60で割ることによってダイヤモンド強度と比較できる。スペクトルの強度を正確に表すために、スペクトルの面積を計算して得られる面積強度が使用される。

【0074】

図6は未処理のダイヤモンド粒子のラマンスペクトル図である。高温硝酸イオン処理を行っていないため、ダイヤモンド粒子核4の周囲には大量の炭素不純物層6が存在する。ダイヤモンドスペクトルと比較して、かなり大きなグラファイト不純物が存在することが分かるであろう。

【0075】

高温硝酸イオン処理前のラマンスペクトル (図6) と高温硝酸イオン処理後のラマンスペクトル (図5) を比較すると、本発明による製造方法 (高温硝酸イオン処理) により炭素不純物層6がかなりの程度まで除去されることが明らかである。

【0076】

図7は濃硫酸だけで高温酸処理されたダイヤモンド粒子のラマンスペクトル図である。本発明に係るダイヤモンド粒子の炭素不純物において、濃硫酸がどれほど除去効果を有しているか比較するために測定された。加熱温度は280℃、高温酸処理時間は1時間である。

【0077】

濃硫酸処理 (図7) と未処理 (図6) を対比すると、ラマンスペクトルの全体像が殆ど変わらないことが分かる。即ち、濃硫酸による高温酸処理ではダイヤモンド粒子の炭素不純物層6を殆ど除去できないことが分かる。

【0078】

図5～図7から総合的に判断して、硝酸化合物溶液中の硝酸イオンがダイヤモンド粒子の炭素不純物を除去することは明白である。この硝酸化合物溶液中の硝酸イオンが有する作用効果については従来技術には全く開示されておらず、本発明者等が始めて発見したものである。硝酸化合物溶液中の硝酸イオンがダイヤモンド粒子の炭素不純物にどのように作用し除去するかは、現在のところ十分解明されていない。この発見により本発明者等は、硝酸化合物溶液によりダイヤモンド粒子の炭素不純物を除去する方法を完成させたものである。

【実施例1】

【0079】

硝酸化合物溶液として濃度5質量％の硝酸水溶液を用いて、ダイヤモンド粉末1.0gにこの硝酸水溶液150mlを加えて、280～330℃の温度範囲でそれぞれ1時間加圧加熱処理を行った。濃度5質量％の硝酸水溶液は濃硝酸 (60%含有) 7.5mlに純水142.5mlを加えて調製した。

【実施例2】

【0080】

硝酸化合物溶液として濃度5質量％の硝酸水溶液を用いて、ダイヤモンド

10

20

30

40

50

粉末 1.0 g にこの硝酸アンモニウム水溶液 150 ml を加えて、280～330℃の温度範囲でそれぞれ1時間加圧加熱処理を行った。濃度5%の硝酸アンモニウム水溶液は硝酸アンモニウム 7.5 g に純水 142.5 g を加えて調製した。

【実施例3】

【0081】

比較例として、硫酸と硝酸の混酸を用いて高温酸処理を行った。ダイヤモンド粉末 0.6 g に硫酸に対して硝酸を5%の割合で溶解した混酸を加え、加熱温度280℃及び310℃でそれぞれ1時間加熱処理を行った。加熱温度330℃で、3時間の加熱処理を行った。

【0082】

図8は実施例1、実施例2及び実施例3の一覧図(表1)である。表1から加熱温度280℃においては、実施例1のグラファイト含有率がもっとも低く、加熱温度が上昇するにつれてグラファイト含有率が減少していることが分かる。また、加熱温度が上昇するほど各実施例のグラファイト含有率が接近している。以上の事実から、硝酸アンモニウム水溶液や硝酸水溶液を用いた本発明処理法が従来の混酸処理と同等以上の効果を発揮することが明らかになった。

【実施例4】

【0083】

硝酸化合物溶液として硝酸アンモニウム水溶液を用いて、加熱温度を300℃に固定して、硝酸アンモニウム水溶液の濃度を1～5(質量%)と変化させ、ダイヤモンド粒子のグラファイト含有率(%)を調べた。ダイヤモンド粒子の粉末 1.0 g に対して濃度1～5%の硝酸アンモニウム水溶液 150 g を加え、加圧装置により加熱温度300℃で1時間加熱して、高温硝酸イオン処理を行った。

【0084】

図9は加熱温度300℃、濃度1～5(質量%)の硝酸アンモニウム水溶液($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)におけるグラファイト含有率の一覧図(表2)である。表2から、グラファイト含有率は硝酸アンモニウム水溶液の濃度を上昇させてもそれ程変化しないことが分かった。

【実施例5】

【0085】

そこで、硝酸アンモニウム水溶液の濃度を一定にして、加熱温度の変化に対して、加圧値(Pressure)、pH(Acid)、グラファイト含有率(Graphite)がどのように変化するのか調べた。ダイヤモンド粒子の粉末 1.0 g に対して5質量%の硝酸アンモニウム水溶液 150 g を加え、加圧装置により加熱温度330℃で1時間加熱して、高温硝酸イオン処理を行った。

【0086】

図10は、濃度5質量%の硝酸アンモニウム水溶液を300℃と330℃に加熱して、それぞれの加圧値(MPa)、pH、グラファイト含有率(%)の一覧図(表3)である。表3から、グラファイト含有率は加熱温度の上昇によりかなり低下したことが分かる。

【実施例6】

【0087】

非硫酸溶媒としてリン酸融液を用いて高温硝酸イオン処理を行った。リン酸(85%含有)水溶液の沸点が330℃になるまで蒸留して、リン酸水溶液を脱水したリン酸融液を調製した。このリン酸融液に対し、リン酸と硝酸の割合が10:1になるよう硝酸(60%含有)水溶液を添加し、280℃になるまで加熱した。この結果、ダイヤモンド粒子のグラファイト含有量は1.66%まで減少していることが判明した。この実施例では、リン酸融液は大気圧下で熱浴となり、何ら加圧すること無く、硝酸化合物溶液を330℃まで加熱することができる。リン酸の脱水を更に完全に行えば、350℃程度まで沸点を上昇させることも可能である。

【0088】

10

20

30

40

50

実施例 1～6 から、250～350℃の範囲に加熱された硝酸化合物溶液はダイヤモンド粒子に付着する炭素不純物、特にダイヤモンドの電気的性質を阻害するグラファイト等の含有率を3%以下に低減することが実証された。従って、本発明により製造された高純度ダイヤモンド粒子は、半導体や回路基板などの電気絶縁材料、その他材料等に活用することが可能となった。

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明に係る高温硝酸イオン処理により製造された高純度ダイヤモンド粒子は、ダイヤモンド粒子表面に付着する不純物、特にダイヤモンドの電気的性質を阻害するグラファイト等の炭素不純物の含有量が極めて少ないので、電子部品関係のみならず、材料工学分野、光学関連分野等の幅広い分野で活用できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】本発明に係るダイヤモンド粒子の製造方法におけるダイヤモンド粒子の構造変化を説明する概略断面図である。

【図2】本発明に係る高純度ダイヤモンド粒子5の製造方法に使用される加圧式精製装置8の概略構成図である。

【図3】本発明に係るダイヤモンド粒子製造方法の第1の方法を説明する工程図である。

【図4】本発明に係るダイヤモンド粒子製造方法の第2の方法を説明する工程図である。

【図5】濃度5質量%の硝酸アンモニウム水溶液を用いて、加熱温度280℃で1時間高温硝酸イオン処理して得られた高純度ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル図である。

20

【図6】未処理のダイヤモンド粒子のラマンスペクトル図である。

【図7】濃硫酸だけで高温酸処理されたダイヤモンド粒子のラマンスペクトル図である。

【図8】実施例1、実施例2及び実施例3の一覧図（表1）である。

【図9】加熱温度300℃、濃度1～5（質量%）の硝酸アンモニウム水溶液（ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）におけるグラファイト含有率の一覧図（表2）である。

【図10】濃度5質量%の硝酸アンモニウム水溶液を300℃と330℃に加熱して、それぞれの加圧値（MPa）、pH、グラファイト含有率（%）の一覧図（表3）である。

【図11】爆発衝撃法により製造されたダイヤモンド粒子の概略断面図である。

【図12】従来の混酸処理法に使用されている精製装置100の概略構成図である。

30

【図13】特許第2691884号公報として公表されたダイヤモンド粒子を精製する従来の混酸処理法の工程図である。

【符号の説明】

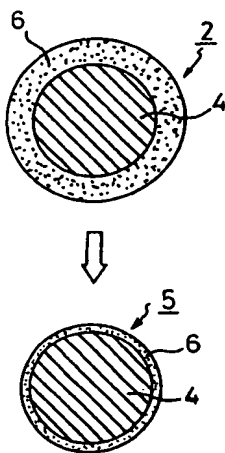
【0091】

2	ダイヤモンド粒子
4	ダイヤモンド粒子核
5	高純度ダイヤモンド粒子
6	炭素不純物層
8	加圧式精製装置
10	加圧式容器
12	水
14	加圧用ヒータ
16	圧力センサー
18	加圧制御装置
20	仕切り板
22	加熱用ヒータ
24	硝酸化合物溶液
26	耐熱性容器
28	熱電対
30	加熱制御装置

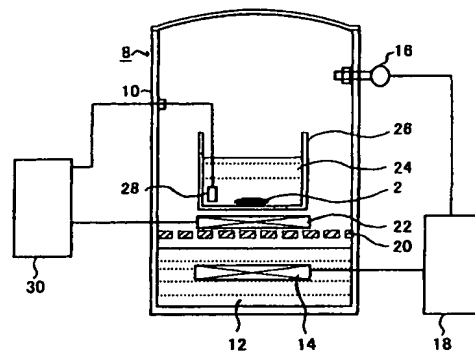
40

100	精製装置
102	立脚台
104	耐熱ガラス製容器
105	混酸
106	冷却部
107	ガスバーナー
108	冷却水
110	端部

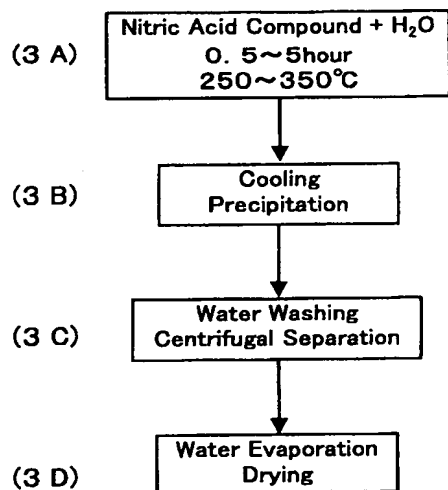
【図1】



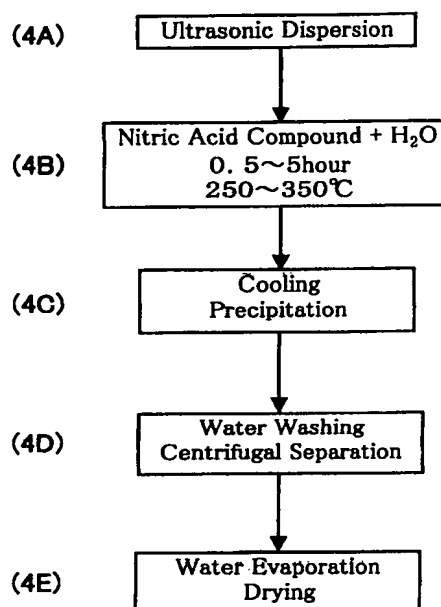
【図2】



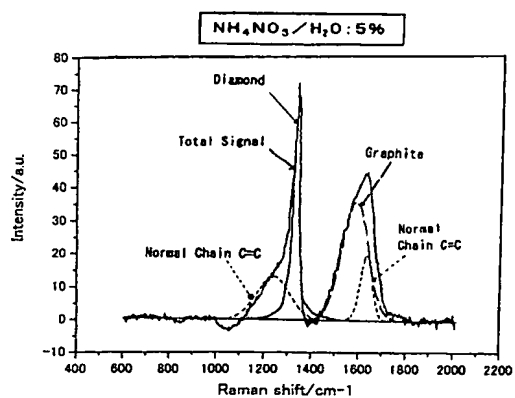
【 図 3 】



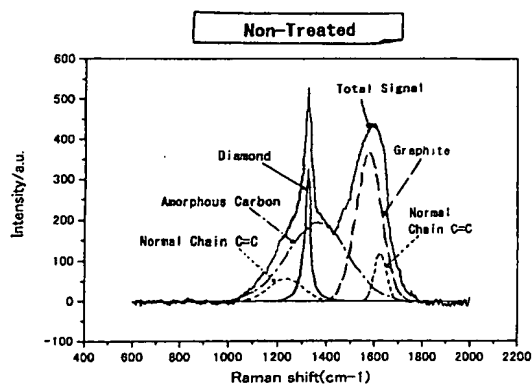
【 図 4 】



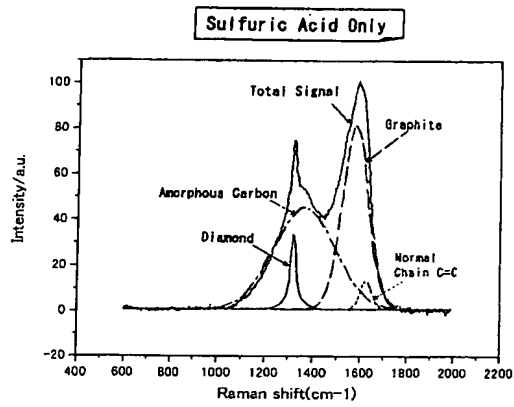
【 図 5 】



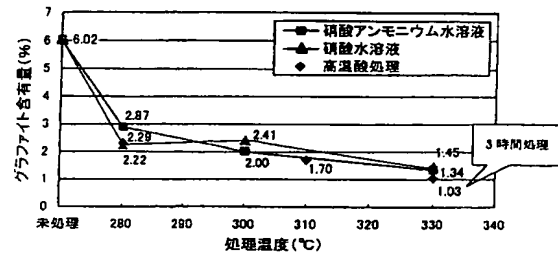
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



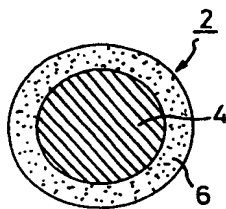
【図 9】

$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (%)	1	2	3	4	5
Graphite/Diamond (%)	1.78	2.03	1.71	1.80	2.00

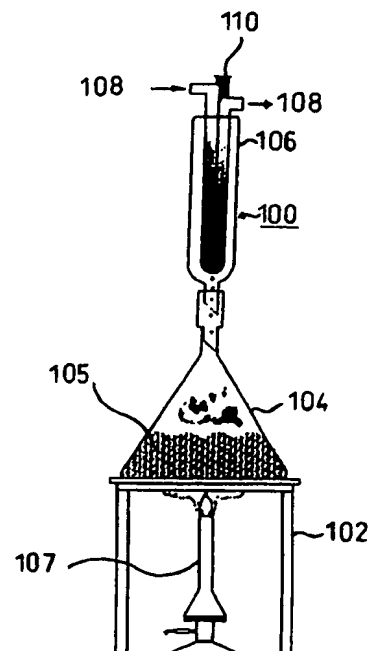
【図 10】

Temperature (°C)	Pressure (Mpa)	Acid pH	Graphite (%)
300°C	8.50	3.00	2.00
330°C	14.00	0.50	1.34

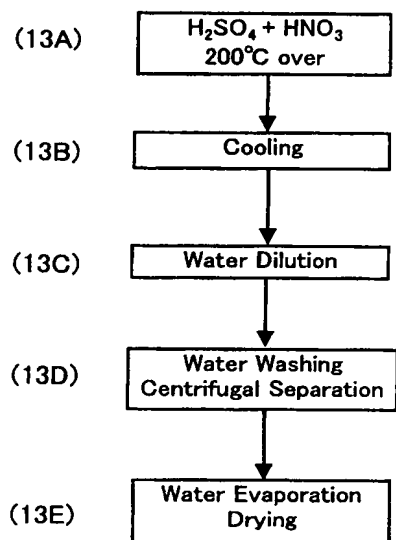
【図 11】



【図 12】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100084342

弁理士 三木 久巳

(72)発明者 高萩 隆行

広島県東広島市西条中央6丁目26-26エルドラードA番館601

(72)発明者 坂上 弘之

広島県東広島市西条土与丸1丁目2番12-305号

(72)発明者 新宮原 正三

広島県東広島市高屋高美が丘8丁目9番3号

(72)発明者 石川 佐千子

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内

(72)発明者 原田 昭雄

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内

(72)発明者 富本 博之

広島県東広島市鏡山3丁目10-23 科学技術振興機構 研究成果活用プラザ広島内

Fターム(参考) 4G077 AA01 BA03 FG06

4G146 AA04 AC02A AC16A AC16B BA50 CA03 CA08 CA11 CA15